

SÉRIE A, N° 294.

N° D'ORDRE :
948.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

H. FOURNIER

AGRÉGÉ DES SCIENCES NATURELLES

Professeur au Lycée de Besançon

1^{re} THÈSE. — SUR QUELQUES ALCOOLS ALLYLÉS SECONDAIRES

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 14 mai 1898 devant la Commission d'Examen

MM. FRIEDEL, *Président*

DUCLAUX, }
PELLAT, } *Examineurs*

BESANÇON

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE DODIVERS

GRANDE-RUE, 87

1898

SÉRIE A, N° 294.

N° D'ORDRE :
948.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

H. FOURNIER

AGRÉGÉ DES SCIENCES NATURELLES

Professeur au Lycée de Besançon

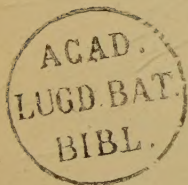
1^{re} THÈSE. — SUR QUELQUES ALCOOLS ALLYLÉS SECONDAIRES

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 4 mai 1898 devant la Commission d'Examen

MM. FRIEDEL, *Président*

DUCLAUX, } *Examineurs*
PELLAT, }



BESANÇON

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE DODIVERS

GRANDE-RUE, 87.

1898

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... DARBOUX, *professeur*. Géométrie supérieure.

Professeur honoraire. HERMITE.

	DE LACAZE DUTHIERS. Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	TROOST Chimie.
	FRIEDEL Chimie organique.
	LIPPMANN Physique.
	HAUTEFEUILLE Minéralogie.
	BOUTY Physique.
	APPELL Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX Chimie biologique.
	BOUSSINESQ. Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD. Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
<i>Professeurs</i>	POINCARÉ Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	YVES DELAGE. Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	GASTON BONNIER. . . Botanique.
	DASTRE Physiologie.
	DITTE Chimie.
	MUNIER-CHALMAS. . . Géologie.
	GIARD Zoologie, Evolution des êtres organisés.
	WOLF Astronomie physique.
	KÖENIGS Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN Géographie physique.
	GOURSAT Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN. Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
<i>Professeurs adjoints</i> ..	PELLAT Physique.
	PUISEUX Mécanique et Astronomie
<i>Secrétaire</i>	FOUSSEREAU.

A

MONSIEUR L. ROUX

PROFESSEUR DE CHIMIE

A L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

Hommage de profonde reconnaissance.

SUR

QUELQUES ALCOOLS ALLYLÉS

SECONDAIRES

INTRODUCTION.

Une des méthodes les plus remarquables qui permette de préparer les alcools secondaires est celle qu'a fait connaître M. Wagner ⁽¹⁾.

Elle consiste à faire réagir les dérivés organométalliques du zinc sur les aldéhydes, et elle s'effectue de la façon suivante :

Dans un ballon refroidi à 0° et rempli d'acide carbonique, on introduit successivement des proportions équimoléculaires de composé organozincique et d'aldéhyde. On abandonne ensuite le mélange d'abord à la température de 5 à 10°, puis à celle du laboratoire durant un temps qui peut varier depuis plusieurs jours jusqu'à deux mois. Le produit de la réaction est versé peu à peu dans l'eau froide : il se fait un précipité volumineux d'oxyde de zinc que l'on dissout au moyen d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique étendu, et on entraîne l'alcool formé par un courant de vapeur d'eau.

On a ainsi préparé toute une série d'alcools secondaires saturés de formule générale $C^nH^{2n+2}O$ en faisant réagir le

⁽¹⁾ *Lieb. Ann. Ch.*, t. CLXXXI, p. 261. — *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, t. XVII (R. p. 314).

zinc-méthyle, le zinc-éthyle, le zinc-propyle, le zinc-isobutyle et le zinc-isoamyle sur quelques aldéhydes de la série acyclique (aldéhydes éthylique, isovalérique et œnanthylique).

Toutefois cette méthode, indépendamment de sa lenteur, présente l'inconvénient d'exiger la préparation préalable des composés organozinciques dont le maniement est assez pénible en raison de leur instabilité et de la facilité avec laquelle ils s'enflamment au contact de l'air.

On sait au contraire, que lorsqu'on prépare les alcools tertiaires au moyen de la méthode de M. Saytzeff, c'est-à-dire par l'action des composés organométalliques du zinc sur les acétones ⁽¹⁾ il n'est point indispensable de préparer d'avance les dérivés organozinciques nécessaires à cette réaction. On peut les remplacer par un mélange de leurs générateurs, à savoir la poudre de zinc et l'iodure alcoolique. C'est ainsi que plusieurs alcools tertiaires saturés répondant à la formule générale $C^nH^{2n+2}O$ ont été obtenus en faisant réagir l'iodure de méthyle et l'iodure d'éthyle sur quelques acétones en présence du zinc.

De même, un certain nombre d'alcools tertiaires allylés, répondant à la formule générale $C^nH^{2n}O$ ont été préparés en faisant agir, en présence du zinc granulé, l'iodure d'allyle sur les acétones de la série acyclique.

Je me suis proposé dans le présent travail de rechercher s'il n'était pas possible d'obtenir des alcools secondaires allylés par une méthode semblable : réaction directe de l'iodure d'allyle et du zinc sur les aldéhydes, ou s'il était indispensable, au contraire, de préparer au préalable le zinc-allyle, corps qui d'ailleurs n'était pas connu.

Quand j'ai commencé ces recherches, il n'était fait mention dans la littérature chimique que d'un seul alcool allylé secondaire : le *méthylallylcarbinol*. Dans son mémoire sur

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. CLXXXV, p. 151.

l'oxydation des combinaisons non saturées ⁽¹⁾, M. Wagner cite en effet le méthylallylcarbinol comme ayant été obtenu par l'un de ses élèves en faisant agir le zinc sur un mélange d'iode d'allyle et d'aldéhyde éthylique; mais il ne donne *aucun autre détail* sur la préparation de cet alcool, et ne fait connaître que son point d'ébullition et sa transformation en γ -pentenylglycérine.

Le Traité de chimie organique de M. Beilstein (3^e édition, 1893) transcrit purement et simplement ces indications.

Je communiquai à la Société chimique de Paris durant les années 1893 et 1894 trois notes sur les préparations du *phénylallylcarbinol* ⁽²⁾, de l'*éthylallylcarbinol* ⁽³⁾, de l'*isopropylallylcarbinol*, de l'*isobutylallylcarbinol* et de l'*hexylallylcarbinol* ⁽⁴⁾ et sur celles de leurs éthers acétiques.

Ces notes ont été résumées, la première dans le tome XXVI des *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, la seconde et la troisième dans le tome XXVII, cette dernière à la date du 23 juillet 1894. Peu après, dans le numéro du 24 septembre, M. Wagner ⁽⁵⁾ faisait connaître que l'étude de l'*isobutylallylcarbinol* et de l'*hexylallylcarbinol* l'avait occupé antérieurement, et qu'il en avait publié les résultats dans une brochure écrite en langue russe.

Comme jusqu'alors aucun extrait n'en avait été donné, ajoutait-il, il décrivait pour la première fois en langue allemande la préparation de ces deux alcools, celle de leurs éthers acétiques, de leurs dibromures et celle des glycérines correspondantes. En outre, il donnait quelques constantes physiques de ces divers corps.

Mais ainsi que le montrent les dates de mes publications,

⁽¹⁾ *Ber. der deutsch. chem. Ges.*, t. XXI, p. 3347.

⁽²⁾ *Bull. Soc. ch. de Paris*, t. IX, p. 600.

⁽³⁾ *Ibid.*, t. XI, p. 124.

⁽⁴⁾ *Ibid.*, t. XI, p. 359.

⁽⁵⁾ *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, t. XXVII, p. 2434.

j'ai fait connaître le premier tous les alcools allylés secondaires actuellement connus, répondant à la formule générale $R\text{-CHOH-C}^3\text{H}_6$, à l'exception du méthylallylcarbinol; aussi me suis-je cru autorisé à en poursuivre l'étude.

Ce point établi, je rappellerai tout d'abord de quelle façon on opère habituellement quand on veut faire réagir le zinc et l'iodure d'allyle sur les composés acétoniques ou aldéhydiques. Cette action est toujours fort vive, et il faut prendre certaines précautions pour l'effectuer.

Le mélange à molécules égales d'acétone et d'iodure d'allyle est versé par petites portions tantôt en quelques heures, tantôt en un ou deux jours sur du zinc granulé refroidi avec de la glace. On laisse les corps en contact pendant un, deux ou trois jours, soit à 0° , soit à la température ordinaire. Après quoi, on décompose le produit de la réaction par l'eau, on décante l'huile qui se sépare et on la distille dans un courant de vapeur d'eau.

C'est ainsi que M. Saytzeff a préparé le *diméthylallylcarbinol* ⁽¹⁾, le *diéthylallylcarbinol* et le *dipropylallylcarbinol* ⁽²⁾, etc.

J'ajouterai que tout récemment, M. Tiemann ⁽³⁾ obtint de la même façon l'homolinalool au moyen de l'iodure d'allyle, du zinc et de la méthylhepténone naturelle. MM. Barbier et Bouveault ⁽⁴⁾ ont eu un meilleur rendement en laissant le mélange des réactifs s'échauffer spontanément jusqu'à 40° , 50° et en l'abandonnant ensuite à lui-même durant douze heures.

Enfin, M. Wagner prépare le méthylallylcarbinol, l'isobutylallylcarbinol et l'hexylallylcarbinol ⁽⁵⁾ en faisant tomber sur du zinc refroidi un mélange d'aldéhyde et d'iodure d'al-

⁽¹⁾ *Lieb. Ann. Ch.*, t. CLXXXV, p. 151.

⁽²⁾ *Ibid.*, t. CXCVI, p. 113 et 109.

⁽³⁾ *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, t. XXIX, p. 693.

⁽⁴⁾ *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXII, p. 842.

⁽⁵⁾ *Ber. der deutsch. chem. Ges.*, t. XXVII, p. 2434.

lyle. Le produit de la réaction est étendu d'eau, et les alcools transformés en éthers acétiques que l'on isole facilement par distillation fractionnée.

Ainsi que je l'ai déjà dit plus haut, le mémoire de M. Wagner n'a paru dans les *Berichte der deutsch. chem. Ges.* que plusieurs mois après la publication, dans le Bulletin de la Société chimique de Paris, des résultats auxquels j'étais moi-même arrivé.

Préparation générale des alcools.

Je vais indiquer maintenant de quelle façon j'ai modifié, dans mes expériences, la manière d'effectuer et de conduire cette réaction.

Au début de mes recherches, j'ai employé l'iodure d'allyle, je l'ai remplacé bientôt par le bromure d'allyle.

L'emploi du bromure présente en effet les avantages suivants : d'abord la réaction est moins énergique ; en outre l'iodure se conserve moins longtemps que le bromure, il se décompose même parfois en partie pendant la préparation de l'alcool, et les produits que l'on obtient sont toujours colorés en jaune par de l'iode mis en liberté. Avec le bromure au contraire, les liquides obtenus sont incolores dès la première distillation et ne se colorent pas dans la suite.

Afin de modérer la réaction, il est bon de diluer les réactifs dans une certaine quantité d'éther absolu. Quand on opère avec le bromure, il convient toutefois de ne pas ajouter trop de dissolvant, surtout avant que la réaction soit amorcée.

Après divers essais, j'ai adopté le mode opératoire suivant.

De la tournure de zinc aussi mince que possible est placée dans un ballon fermé par un bouchon pourvu de deux ouvertures. Dans l'une est engagé un entonnoir à robinet, dans l'autre un tube qui est en relation avec un réfrigérant ascendant. D'autre part, on fait un mélange à molécules égales d'aldéhyde et de bromure d'allyle, auquel on ajoute 20 gr.

d'éther absolu pour 60 à 100 gr. des deux corps. Il importe qu'aldéhyde, bromure d'allyle et éther soient rigoureusement desséchés ; sans cela, il se formerait une certaine quantité d'oxyde de zinc qui, en recouvrant la surface du métal, empêcherait l'attaque de ce dernier.

On fait couler 20 gr. environ du mélange sur le zinc en même temps que l'on chauffe au bain-marie. La réaction se déclare à une température, variable pour chaque aldéhyde et comprise d'ordinaire entre 40° et 70°. On retire alors le bain-marie, et il y a même souvent lieu de pratiquer quelques affusions d'eau froide.

On ajoute au restant du mélange moitié de son poids d'éther anhydre, et on fait tomber le tout goutte à goutte par l'entonnoir à robinet : la réaction continue d'elle-même à la température ordinaire. Quand l'introduction du liquide est achevée, on chauffe environ une heure à la température de 45-50°.

La réaction terminée, le ballon contient encore du zinc inaltéré et un liquide épais constitué par de l'éther, de l'aldéhyde et du bromure d'allyle inattaqués et par le composé organozincique qui s'est formé. On décante le liquide, et on lave à plusieurs reprises avec de l'éther absolu le zinc qui reste, jusqu'à ce qu'il ait repris son aspect métallique.

On verse peu à peu de l'eau distillée dans la liqueur éthérée : le composé organozincique se détruit avec un notable dégagement de chaleur, en même temps qu'il se produit un volumineux précipité d'oxyde de zinc.

On dissout cet oxyde, en ajoutant lentement de l'acide chlorhydrique étendu, tout en ayant soin de refroidir le ballon par un courant d'eau froide.

Le liquide se sépare alors en deux couches : la couche inférieure est constituée par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, de chlorure et de bromure de zinc ; la couche supérieure par une solution éthérée de l'alcool qui a pris naissance.

Si l'on a employé dans la réaction l'aldéhyde benzylique, une partie parfois considérable de celle-ci est restée inattaquée, et il est indispensable de l'enlever en agitant la liqueur étherée avec une solution de bisulfite de sodium. Mais avec les aldéhydes de la série acyclique, ce traitement au bisulfite n'est point nécessaire ; il est même complètement inutile avec l'aldéhyde propylique qui, ne donnant pas de combinaison bisulfitique cristallisée, ne pourrait être ainsi éliminée, dans le cas où il en resterait.

Comme l'éther dissout une certaine quantité de sels de zinc, il faut laver deux ou trois fois avec de l'eau la liqueur étherée. Finalement, on la neutralise par du carbonate de sodium. On chasse ensuite l'éther au bain-marie, en ayant soin de surmonter d'un tube à boules le ballon dans lequel est placé le liquide. On pousse progressivement la température du bain jusqu'à 100°. Une fois l'éther chassé, il se sépare quelques gouttes d'eau que l'on décante, et le liquide restant est distillé directement à feu nu.

Pour cette dernière distillation, je me suis servi avec avantage des tubes Monnet (avec perles de porcelaine ou de verre).

L'emploi de ces tubes diminue le nombre des rectifications et augmente le rendement, de telle sorte que dès la première distillation, j'obtiens l'alcool bouillant dans un intervalle de 5 à 6 degrés.

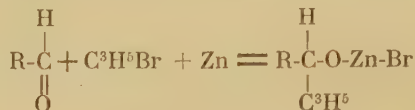
Le rendement des opérations varie de 25 à 35 0/0 du rendement théorique avec les aldéhydes acycliques ; il est un peu plus élevé avec l'aldéhyde benzylique.

Théorie de la réaction.

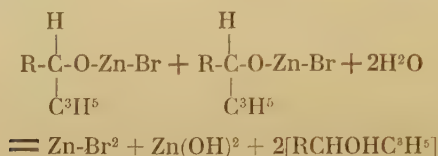
J'ai toujours employé dans mes expériences des proportions équimoléculaires d'aldéhyde et de bromure d'allyle. Par contre, il faut prendre un excès de zinc, de façon que le métal ne soit pas recouvert par une trop grande hauteur de

liquide. Mais il est facile de s'assurer que le poids de zinc consommé correspond toujours à la quantité d'aldéhyde utilisée.

La réaction peut être représentée par les formules suivantes. Il y a d'abord production d'un composé organozincique :



que l'eau détruit, en donnant un alcool secondaire :



Il ne doit pas y avoir de dégagement de gaz, et l'expérience le confirme.

Cette réaction de l'iodure ou du bromure d'allyle et du zinc sur les aldéhydes à la température ordinaire paraît s'appliquer à tous les corps qui possèdent la fonction aldéhydique.

J'ai constaté qu'elle se produit avec les aldéhydes propylique, isobutylique, isovalérianique et œnanthylique dans la série acyclique ; avec les aldéhydes benzylique, cuminique, cinnamique, salicylique dans la série aromatique ; avec le furfurool et le chloral. Je ne l'ai toutefois approfondie qu'avec les cinq premières aldéhydes nommées plus haut, et l'objet de ce travail est de faire connaître les alcools que j'ai pu préparer avec elles.

Dans la première partie de ce mémoire, je décrirai successivement ces alcools, ainsi que quelques-uns de leurs dérivés, en particulier les glycérides qui en sont les produits d'oxydation et d'hydratation.

Dans une seconde partie, je décrirai les carbures diéthyléniques qui résultent de la déshydratation de ces alcools. L'in-

térêt que présente l'étude de ces composés m'a conduit à en faire un chapitre spécial de ce mémoire

Ce travail a été fait au Laboratoire de chimie de la Faculté des Sciences de Poitiers.

Qu'il me soit permis d'adresser le témoignage de ma profonde reconnaissance à M. le Professeur Roux pour l'accueil bienveillant que j'ai reçu de lui et les excellents conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à M. Guitteau, Maître de conférences à la Faculté, pour l'appui sympathique qu'il a bien voulu toujours m'accorder.

La dernière partie de ces recherches a été effectuée au Laboratoire de physique de la Faculté des Sciences de Besançon. Je prie M. le Professeur Joubin, d'agréer l'expression de ma sincère reconnaissance pour les conseils précieux qu'il m'a donnés.

PREMIÈRE PARTIE

I.

ÉTUDE DE L'ÉTHYLALLYLCARBINOL



Préparation. — Ayant eu à effectuer cette préparation un très grand nombre de fois, je l'ai étudiée soigneusement au point de vue des rendements que l'on peut obtenir.

J'ai reconnu que la réaction devait être menée assez rapidement; la proportion de produits supérieurs augmente en effet si l'opération dure plusieurs heures, de même qu'elle s'accroît aussi par une élévation un peu forte de la température. J'ai encore constaté qu'il y avait avantage à n'employer chaque fois qu'une petite quantité de matières premières, et

à supprimer tout chauffage au bain-marie, tant au début qu'à la fin de la préparation. Enfin, il est préférable de ne point diluer les réactifs dans l'éther, avant que la réaction soit commencée. En présence de ce dissolvant, elle ne s'amorcerait qu'à 50°, c'est-à-dire au-dessus du point d'ébullition de l'aldéhyde propylique, et une certaine quantité de celle-ci pourrait être perdue.

Voici le mode opératoire auquel je me suis arrêté, et qui m'a donné le meilleur rendement.

On fait un mélange de 20 gr. d'aldéhyde propylique et de 41 gr. de bromure d'allyle. Au moyen d'un entonnoir à robinet, on en introduit 10 à 12 gr. dans un ballon contenant 27 gr. de tournure de zinc extrêmement mince. La réaction est presque toujours immédiate, mais elle est tout d'abord très faible. Au bout d'un temps variable, 5 à 15 minutes et plus, elle s'accélère et détermine l'ébullition du liquide. On la modère par des affusions d'eau froide, en même temps que l'on introduit rapidement quelques grammes d'éther absolu pour empêcher l'adhérence du produit au fond du ballon. Après avoir ajouté 30 gr. d'éther anhydre au restant du mélange d'aldéhyde et de bromure, on verse le tout goutte à goutte sur le zinc. Cette introduction étant achevée, la réaction continue pendant 15 minutes environ. Le liquide est décanté, puis traité successivement par l'eau et par l'acide sulfurique étendu; enfin la solution éthérée qui surnage est lavée à plusieurs reprises avec de l'eau.

Les eaux de lavage sont recueillies, car elles ont dissous à la faveur de l'éther une petite quantité de l'alcool formé. On les chauffe à feu nu; l'éther et l'alcool passent d'abord, et on arrête l'opération quand l'eau commence à distiller.

Les deux liqueurs éthérées sont privées d'éther au bain-marie à 100°, et le produit restant, réuni à celui qui provient de deux opérations semblables, est distillé à l'aide d'un tube Monnet.

On recueille :

Entre 60° et 130°..... 11^{gr} de liquide.
— 130° et 140°..... 44 —

Il reste dans le ballon 18 gr. de liquide que l'on met de côté.

Les fractions 60-130° et 130-140°, provenant d'un grand nombre de préparations, sont rectifiées deux fois, et on recueille finalement le liquide qui distille entre 131° et 133°.

Les produits supérieurs à 140° sont de même rassemblés et distillés à l'aide d'un petit tube Le Bel à 3 boules. Après plusieurs rectifications, on arrive à en retirer une petite quantité d'alcool, environ le 1/12 de leur poids.

En opérant ainsi, 1.000 gr. d'aldéhyde propylique ont fourni 600 gr d'éthylallylcarbinol pur, ce qui constitue un rendement de 35 0 0.

Ce corps bouillant à 131-133° a donné à l'analyse les résultats suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,2070
Acide carbonique.....	0,5468
Eau	0,2258

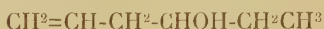
soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹² O.
C.....	72,02	72,00
H.....	12,10	12,00

Le poids moléculaire du corps a été déterminé par la méthode cryoscopique à l'aide de sa solution dans l'acide acétique.

Poids de la substance dans 100 ^{gr} de dis-	
solvant.....	2 ^{gr} ,421
Point de congélation de l'acide pur.....	15°, 42
Point de congélation de l'acide, après	
addition de la matière.....	14°, 50
Abaissement du point de congélation ...	0°, 92
Poids moléculaire correspondant....	102, 6
Poids moléculaire calculé.....	100

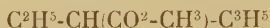
Ce corps est donc bien l'éthylallylcarbinol, ou dans la nouvelle nomenclature l'hexène 1-ol-4.



C'est un liquide incolore, bouillant à 132-133° sous la pression atmosphérique, d'une odeur faible et peu agréable. Il est très peu soluble dans l'eau. Sa densité à 18° est de 0,843. Son indice de réfraction pour la raie D est de 1,432 à 15°.

Je vais décrire quelques dérivés de cet alcool.

Ether acétique.



On chauffe pendant une heure et demie de 130° à 135° au bain d'huile et au réfrigérant ascendant un mélange de 20 gr d'alcool et de 24 gr. d'anhydride acétique. Le produit de la réaction est traité par l'eau, lavé au carbonate de sodium, séché sur le chlorure de calcium et distillé. La presque totalité du liquide passe entre 145° et 155°. On rectifie et on recueille ce qui bout entre 151° et 153°. On obtient ainsi 12 gr. d'éther donnant à l'analyse :

	gr.
Matière employée.....	0,2103
Acide carbonique.....	0,5159
Eau.....	0,2055

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^2$.
C.....	67,03	67,60
H.....	10,40	9,90

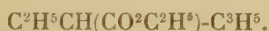
Ayant eu à préparer de grandes quantités de cet éther, j'ai vu qu'il était plus avantageux de l'obtenir par la réaction du chlorure d'acétyle sur l'alcool.

140 gr. du premier sont versés goutte à goutte sur 90 gr. d'éthylallylcarbinol ; la réaction s'effectue à la température ordinaire, et on l'achève en chauffant une heure au bain-

marie. Le produit est lavé à l'eau et au carbonate de sodium, séché sur le chlorure de calcium et distillé à l'aide d'un tube Le Bel. On obtient dès la première distillation 90 gr. de liquide entre 151° et 155°, ce qui constitue un rendement de 70 0/0.

Cet éther acétique est un liquide incolore, d'une odeur agréable, bouillant à 152-153° sous la pression ordinaire. Sa densité à 18° est de 0,891. Son indice de réfraction pour la raie D est de 1,420 à 15°.

Ether propionique.



25 gr. d'éthylallylcarbinol sont placés dans un ballon relié à un réfrigérant ascendant. Par un entonnoir à robinet, on verse goutte à goutte 35 gr. de chlorure de propionyle (la quantité strictement correspondante serait de 23 gr.). La réaction commence bientôt et marche d'elle-même à la température ordinaire. Parfois, il est nécessaire de la modérer par quelques affusions d'eau froide : en même temps, le gaz acide chlorhydrique se dégage abondamment. A la fin, on chauffe une demi-heure au bain-marie, en élevant progressivement la température jusqu'à 100°. Le produit de la réaction est soumis au traitement ordinaire, après quoi il est distillé à l'aide d'un tube à boules. On recueille 25 gr. entre 165° et 171°, et après une seconde rectification, on obtient 20 gr. de liquide entre 168° et 170°.

Ce corps donne à l'analyse les résultats suivants :

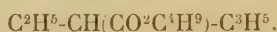
	gr.
Matière employée.....	0,2390
Acide carbonique.....	0,6068
Eau.....	0,2293

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^2$.
C.....	69,20	69,23
H.....	10,62	10,25

L'éther propionique de l'éthylallylcarbinol est un liquide incolore, à odeur agréable, bouillant à 168-170° sous la pression ordinaire. Sa densité à 18° est de 0,884.

Ether isovalérianique.



On le prépare comme l'éther acétique en chauffant au bain d'huile à 130° un mélange d'éthylallylcarbinol et d'anhydride isovalérianique. Le produit de la réaction est rectifié trois fois à l'aide d'un tube à boules, et on recueille finalement ce qui passe entre 196° et 198°.

Ce corps, soumis à l'analyse, a fourni les nombres suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,1900
Acide carbonique.....	0,4980
Eau	0,1892

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{20}\text{O}^2.$
C.....	71,40	71,73
H.....	11,05	10,86

L'éther isovalérianique de l'éthylallylcarbinol est un liquide incolore, bouillant à 196-198° sous la pression normale. Sa densité à 18° est de 0,873.

Ether benzoïque.



Dans un ballon qui est en relation avec un réfrigérant ascendant, on introduit un mélange de 16 gr d'éthylallylcarbinol et de 18 gr. de chlorure de benzoyle (la quantité exactement correspondante serait de 22 gr. 5). On chauffe au bain d'huile et la réaction se déclare quand la température atteint 140°. On maintient la température à 150° pendant une heure, et, après refroidissement, on verse les produits dans l'eau.

L'huile qui surnage est décantée, lavée avec une solution très étendue de potasse, dissoute dans l'éther, lavée de nouveau avec la liqueur alcaline, et une dernière fois à l'eau. Le liquide obtenu est séché sur le chlorure de calcium, puis distillé d'abord sous la pression atmosphérique et au bain d'huile jusqu'à ce que la température de ce dernier soit de 160°. On achève la distillation sous pression réduite et à feu nu.

On recueille 17 gr. d'un liquide incolore, bouillant de 190° à 192° sous la pression de 110^{mm}, et donnant à l'analyse les nombres suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,2770
Acide carbonique.....	0,7761
Eau	0,2040

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹³ H ¹⁶ O ² .
C.....	76,39	76,47
H.....	8,15	7,84

L'éther benzoïque de l'éthylallylcarbinol est un liquide incolore, bouillant à 190-192° sous la pression de 110^{mm}, et distillant sans décomposition à 259-261° sous la pression ordinaire.

Sa densité à 20° est de 0,990 : prise d'abord à l'aide du liquide qui avait été distillé sous pression réduite, elle n'a pas varié par le fait de la distillation sous la pression ordinaire.

Ether chlorhydrique.



On l'obtient en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'alcool. Dans une fiole contenant 12 gr. d'éthylallylcarbinol et maintenue à quelques degrés au-dessous de zéro au moyen d'un mélange de glace et de sel, on ajoute peu à peu en agitant constamment la quantité calculée de perchlorure

de phosphore (25 gr.). Avant d'en verser une nouvelle portion, il faut attendre que celle qui a été introduite précédemment ait disparu. Le produit de la réaction est versé lentement dans l'eau froide et agité vigoureusement. Il se sépare une huile que l'on décante et qu'on lave à l'eau, puis au carbonate de sodium. On sèche sur le chlorure de calcium et on distille : la moitié du liquide passe d'abord entre 115° et 125°, puis à la rectification entre 120° et 125°.

Soumise à l'analyse, cette portion (120-125°) a donné les résultats suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,2153
Chlorure d'argent.....	0,2554

ou en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour C ⁶ H ¹¹ Cl.
Cl	29,30	29,95

L'éther chlorhydrique de l'éthylallylcarbinol se présente sous la forme d'un liquide incolore ; il se décompose légèrement à la distillation en perdant de l'acide chlorhydrique.

Action du permanganate de potassium.

Préparation de l'hexanetriol 1-2-4.



M. Wagner a fait connaître ⁽¹⁾ une méthode générale d'oxydation des alcools non saturés.

Elle consiste essentiellement à soumettre ces derniers à l'action d'une solution au 1/100 de permanganate de potassium. Si l'on prend par molécule d'alcool le poids de permanganate susceptible de fournir un atome d'oxygène, le principal produit d'oxydation formé est une glycérine.

M. Wagner a de la sorte transformé l'alcool allylique en

(1) *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, t. XXI, p. 3347.

glycérine ordinaire, l'éthylvinylcarbinol et le méthylallylcarbinol en pentenylglycérines et l'alcool cinnamique en stycérine (*loco cit.*).

Plus récemment ⁽¹⁾, il a préparé les glycérines dérivées de l'isobutylallylcarbinol et de l'hexylallylcarbinol, ainsi que celle qui correspond à un alcool primaire non saturé : l'allylcarbinol.

MM. Saytzeff et Bojanus ⁽²⁾ ont obtenu également deux autres glycérines avec deux alcools tertiaires incomplets : l'allylméthyléthylcarbinol et l'allylméthylhexylcarbinol.

Je me suis proposé de préparer la glycérine correspondante à l'éthylallylcarbinol.

A cet effet, dans 16 gr. de cet alcool, on introduit par petites portions et en agitant fortement une solution de 17 gr. de permanganate de potassium dans 1500 gr. d'eau. Il y a immédiatement décoloration du permanganate, et la liqueur devient brune. L'addition terminée, on fait passer durant une heure un courant de vapeur d'eau qui entraîne une petite quantité d'aldéhyde formée. L'oxyde noir de manganèse se précipite, on le sépare et on le lave avec de l'eau bouillante jusqu'à ce que celle-ci filtre incolore, ou mieux jusqu'à ce qu'elle ne laisse plus de résidu quand on l'évapore sur une lame de platine.

Le liquide filtré est concentré au bain-marie, réduit à 200-250 centimètres cubes, puis traité par l'acide carbonique. L'évaporation est achevée dans le vide en présence d'acide sulfurique jusqu'à ce que la liqueur ne perde plus de poids. Celle-ci constitue alors un sirop que l'on agite avec un mélange à poids égaux d'alcool et d'éther absolus. Des sels se précipitent ; on filtre, on distille d'abord sous la pression atmosphérique jusqu'à 150°, puis sous

(1) *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, t. XXVII, p. 2434.

(2) *Bull. Soc. ch. de Paris*, t. X, p. 498-499, et t. XII, p. 689-690.

la pression de 30^{mm}. On recueille ce qui passe entre 190 et 192°.

Le corps ainsi obtenu a fourni à l'analyse les nombres suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,1839
Acide carbonique.....	0,3607
Eau.....	0,1789

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹⁴ O ³ .
C.....	53,50	53,73
H.....	10,74	10,44

Cette hexylglycérine qui, répond à la formule



et qui constitue l'*hexanetriol* 1-2-4, se présente sous la forme d'un liquide épais, très légèrement jaunâtre, doué d'une saveur un peu amère. Elle bout à 190-192° sous la pression de 30^{mm}. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther.

Ether triacétique.



Pour montrer que j'ai réellement obtenu une glycérine, c'est-à-dire un corps possédant trois fois la fonction alcoolique, je me suis proposé de préparer son éther triacétique.

J'ai opéré de la façon suivante :

19 gr. de glycérine brute et non distillée sont agités avec 50 gr. d'anhydride acétique ; les deux liquides se mélangent avec un échauffement notable. On chauffe pendant deux heures à 140° au bain d'huile, le ballon étant surmonté d'un réfrigérant ascendant. Après refroidissement, on lave les produits à l'eau et au carbonate de sodium, on épuise la liqueur par l'éther et on la sèche sur du chlorure de calcium. Après avoir chassé le dissolvant, on distille le résidu dans le vide.

On obtient ainsi 14 gr. d'un liquide incolore, bouillant à 168-169° sous la pression de 20^{mm}.

A l'analyse, ce liquide a fourni les résultats suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,2056
Acide carbonique.....	0,4200
Eau.....	0,1448

ou en centièmes :

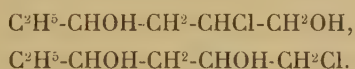
	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ²⁰ O ⁶ .
C.....	55,69	55,40
H.....	7,80	7,70

Ce qui correspond bien à l'éther triacétique d'une hexylglycérine.

Cet éther est un liquide incolore, bien plus mobile que la glycérine dont il dérive, soluble dans l'éther ordinaire et insoluble dans l'eau. Il bout à 168-169° sous la pression de 20^{mm}, et à 274-277° sous la pression ordinaire. Sa densité à 21° est de 1,086.

Action de l'acide hypochloreux.

L'éthylallylcarbinol contenant le groupement incomplet C³H⁵ doit pouvoir fixer une molécule d'acide hypochloreux, et engendrer l'éther monochlorhydrique de la glycérine précédente, soit l'un ou l'autre des deux isomères suivants :



Pour faire agir l'acide hypochloreux, j'ai employé le procédé indiqué par M. Eltekoff, procédé sur lequel je n'ai trouvé d'ailleurs que des indications très brèves ⁽¹⁾.

J'ai conduit l'opération de la façon suivante.

Dans un flacon d'un litre, on met 25 à 30 gr. d'oxyde jaune de mercure fraîchement précipité et par conséquent mélangé

⁽¹⁾ *Bull. Soc. ch. de Paris*, t. XIV, p. 1189.

à une notable quantité d'eau. On ajoute encore 100 gr. d'eau et on fait passer un courant de chlore jusqu'à ce que la teinte jaune ait disparu. On introduit une nouvelle quantité d'oxyde de mercure pour achever de décolorer complètement l'atmosphère du flacon et on filtre pour séparer l'oxychlorure formé. Mais cette solution d'acide hypochloreux contient beaucoup de sel mercurique : pour l'en priver, on la distille en recueillant seulement la première moitié du liquide total.

On obtient ainsi des liqueurs contenant en moyenne 100 gr. d'acide hypochloreux par litre.

Dans un flacon bouché à l'émeri, on introduit 18 gr. d'éthylallylcarbinol, 50 gr. d'eau, puis par petites portions la solution d'acide hypochloreux (on emploie presque le double de la quantité calculée).

On agite vivement, et pour éviter toute élévation de température, on refroidit par un courant d'eau. Le mélange effectué, il n'y a que quelques gouttes d'huile précipitées ; la majeure partie du produit formé étant à l'état d'émulsion. On épuise le tout par de l'éther, on lave à l'eau alcaline, on filtre et on sèche sur le chlorure de calcium. Après avoir chassé l'éther au bain-marie, on distille le résidu à feu nu sous pression réduite.

On recueille, entre 155° et 160°, sous la pression de 30^{mm}, 6 gr. de liquide, constitué vraisemblablement par la chlorhydrine $C^6H^{12}OCIOH$. Ce corps prend dès le début une teinte rose, et se décompose déjà à sa température d'ébullition. Les analyses qui en ont été faites indiquent un déficit en chlore d'environ 2 p. 0/0.

Ainsi la réaction de l'acide hypochloreux sur l'éthylallylcarbinol ne donne qu'une petite quantité de chlorhydrine, et encore il est bien difficile de l'isoler à l'état de pureté.

Ce résultat provenait peut-être de réactions secondaires favorisées par la présence de l'oxhydride de l'alcool, et j'ai pensé qu'elles ne se produiraient pas si je faisais réagir

l'acide hypochloreux sur l'éther acétique correspondant.

Dans un flacon bouché à l'émeri, on introduit 32 gr. d'éther acétique d'éthylallylcarbinol, un poids égal d'eau, puis par petites portions la solution d'acide hypochloreux (on emploie un peu moins du double de la quantité calculée). On agite constamment en même temps que l'on refroidit par un courant d'eau. Il se précipite une huile incolore, dont une faible partie reste à l'état d'émulsion. On épuise le tout par de l'éther. La liqueur étherée est lavée à l'eau alcaline et séchée sur le chlorure de calcium.

On chasse le dissolvant au bain-marie, puis on distille le résidu à feu nu et sous pression réduite. On recueille 27 gr. de liquide entre 165 et 168° sous la pression de 30^{mm}, ce qui représente un rendement de 62 0/0.

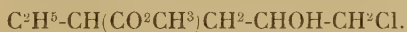
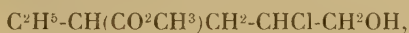
Soumis à l'analyse, ce corps a donné les résultats suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,257
Chlorure d'argent.....	0,194

soit, en centièmes :

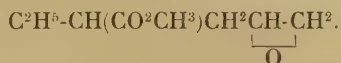
	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁵ ClO ³ .
Cl	18,50	18,30

Ce qui correspond bien à une acétochlorhydrine, répondant à l'une ou l'autre des deux formules :



Cet éther acétochlorhydrique est un liquide épais qui prend rapidement une teinte rose, puis brune. Sa densité à 20° est de 1,113. Il bout à 165-167° sous la pression de 30^{mm}.

Ether acétique de l'oxyde d'éthylallylcarbinol.



Si l'on essaie de distiller l'acétochlorhydrine sous la pres-

sion ordinaire, elle perd de l'acide chlorhydrique, et l'oxyde résultant distille avec une partie de l'acéto-chlorhydrine non décomposée.

On peut, ainsi que je l'ai tout d'abord constaté, obtenir cet oxyde par une série de distillations, mais le rendement est très faible. On l'améliore un peu en opérant comme il suit.

140 gr. d'acétochlorhydrine sont chauffés très lentement dans un ballon surmonté d'un petit tube Le Bel à 3 boules. L'acide chlorhydrique se dégage abondamment. On élève peu à peu la température jusqu'à atteindre celle de l'ébullition. On recueille 100 gr. d'un liquide jaune bouillant entre 190 et 240° : c'est un mélange d'acétochlorhydrine et d'acétine-oxyde. On le rectifie cinq fois de suite dans le même appareil. Le dernier produit est lavé au carbonate de sodium et à l'eau, séché sur le chlorure de calcium et distillé une dernière fois. On obtient 20 gr. de liquide complètement incolore bouillant à 193-195°.

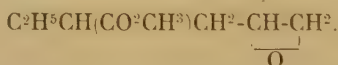
Soumis à l'analyse, ce corps a donné les nombres suivants :

	gr,
Matière employée.....	0,249
Acide carbonique.....	0,552
Eau	0,209

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O ³ .
C.....	60,64	60,75
H.....	9,23	8,86

Ce qui correspond bien à l'éther acétique de l'oxyde d'éthylallylcarbinol :



C'est un liquide incolore, à odeur agréable, bouillant à 193-195° sous la pression ordinaire. Sa densité à 20° est de 1,023.

J'ai essayé de saponifier cet éther acétique pour obtenir

l'alcool correspondant, c'est-à-dire l'oxyde d'éthylallylcarbinol.



A cet effet, 20 gr. d'éther acétique sont dissous dans 60 gr. d'éther absolu, on y ajoute par petites portions 18 gr. de potasse préalablement fondue et pulvérisée. On a soin d'empêcher tout échauffement. Le produit de la réaction est lavé à l'eau, puis à l'eau légèrement acidulée. L'éther est chassé au bain-marie, et le résidu séché et distillé.

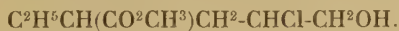
On ne recueille que de petites quantités d'un liquide, sans point d'ébullition fixe (160° à 196°).

Ainsi, dans les conditions où nous avons opéré, la potasse n'a saponifié qu'une très minime partie de l'éther.

D'ailleurs, plusieurs chimistes ont constaté que lorsqu'on traite l'acétate de glycide par la potasse, on n'obtient pas de glycide, mais bien de la glycérine. Au contraire, ils ont isolé une petite quantité de cet oxyde-alcool en remplaçant la potasse par la soude.

J'ai donc fait agir la soude préalablement fondue et pulvérisée sur une solution étherée de l'acétine-oxyde, mais je n'ai pas obtenu un meilleur résultat.

J'ai alors essayé de saponifier directement l'acétochlorhydrine



75 gr. de ce corps, dissous dans le double de son poids d'éther anhydre, sont additionnés par petites portions de 60 gr. de potasse (calculé 43 gr.). On a soin d'éviter toute élévation notable de la température. Le produit de la réaction est traité par l'eau : il se sépare en deux couches. La couche supérieure est lavée à l'eau acidulée, puis privée d'éther. Le résidu est, après dessiccation sur le chlorure de calcium, distillé à l'aide d'un petit tube Le Bel. On obtient 20 gr. de liquide entre 160° et 190°, et, après une rectification, 13 gr. entre 168° et 175°.

On constate par les analyses que cette portion 168-175° n'est pas de l'oxyde d'éthylallylcarbinol pur : il y a un fort déficit, tant en carbone qu'en hydrogène. Elle renferme, en effet, un composé chloré que je n'ai pu séparer.

II.

ÉTUDE DE L'ISOPROPYLALLYLCARBINOL



Préparation. — On introduit 40 gr. de zinc en copeaux très minces dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. On chauffe au bain-marie, en même temps qu'à l'aide d'un entonnoir à robinet, on verse peu à peu le cinquième en poids du mélange suivant :

Aldéhyde isobutylique.....	32 ^{gr}
Bromure d'allyle.....	60
Ether absolu	20

La réaction s'amorce vers 40°, on retire le bain-marie, et on ajoute goutte à goutte le reste du mélange après l'avoir étendu de 40 gr. d'éther anhydre. La réaction marche doucement à la température ordinaire, et on l'achève en chauffant pendant une heure à 45°. Après refroidissement, on décante, on lave l'excès de zinc avec de l'éther et on traite successivement le liquide obtenu par l'eau et l'acide chlorhydrique étendu, ainsi que je l'ai indiqué précédemment.

On chasse l'éther au bain-marie à 100°, et le liquide restant est réuni à celui d'une autre préparation semblable.

Le produit est rectifié deux fois dans un ballon surmonté d'un tube Monnet, et on recueille finalement la fraction bouillant entre 140° et 142°.

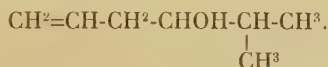
Cette portion, soumise à l'analyse, a donné les résultats suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,2000
Acide carbonique.....	0,5376
Eau.....	0,2253

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ¹⁴ O.
C.....	73,35	73,68
H.....	12,50	12,28

Ce qui correspond bien à l'*isopropylallylcarbinol* ou *méthyl-5-hexène 1-ol-4.* :



Le rendement est d'environ 30 0/0.

Cet alcool se présente comme un liquide incolore, à odeur poivrée. Il est très peu soluble dans l'eau. Il bout à 141-142° sous la pression ordinaire. Sa densité à 15° est de 0,846. Son indice de réfraction pour la raie D est de 1,435, à 15°.

J'ai préparé plusieurs éthers de cet alcool :

Ether acétique.



22 gr. d'*isopropylallylcarbinol* sont chauffés avec 25 gr. d'anhydride acétique au bain d'huile à 140° durant une heure et demie. Le produit de la réaction est lavé à l'eau et au carbonate de sodium, puis séché, distillé et rectifié à deux reprises. On recueille le liquide passant entre 160° et 162°.

Son analyse a fourni les résultats suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,2411
Acide carbonique.....	0,6123
Eau.....	0,2261

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ¹⁶ O ² .
C.....	69,22	69,23
H.....	10,41	10,25

Cet éther acétique est un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant à 160-162° sous la pression ordinaire. Sa densité à

15° est de 0,891. Son indice de réfraction pour la raie D est de 1,423, à 15°.

Ether propionique.



Je l'ai préparé en faisant agir le chlorure de propionyle (27 gr. au lieu de 16 gr. calculés) sur l'isopropylallylcarbinol (20 gr.) La réaction s'effectue à la température ordinaire, et on l'achève en chauffant au bain-marie à 100°. Les produits obtenus sont distillés, les deux tiers passent entre 176° et 186°, et après deux rectifications entre 179° et 181°.

L'analyse a donné les nombres ci-dessous :

	gr.
Matière employée.....	0,2356
Acide carbonique.....	0,6050
Eau	0,2282

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^2.$
C.....	70,00	70,58
H.....	10,73	10,58

L'éther propionique est un liquide incolore, bouillant à 179-181° sous la pression ordinaire. Sa densité à 18° est de 0,882.

Ether isovalérianique.



Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, on met 22 gr. d'alcool. Par un entonnoir à robinet, on introduit 27 gr., soit un léger excès, de chlorure isovalérianique, en même temps que l'on chauffe doucement au bain-marie. La réaction se déclare vers 40°, et on l'achève en chauffant une heure à 90-100°. Le contenu du ballon est lavé à l'eau et au carbonate de sodium, séché sur le chlorure de calcium et distillé à l'aide d'un tube à boules. Après une seconde recti-

fication, on recueille 13 gr. de liquide bouillant entre 205° et 207°.

Ce liquide a donné à l'analyse les résultats suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,3063
Acide carbonique.....	0,8159
Eau.....	0,3113

ou, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ²² O ² .
C.....	72,64	72,72
H.....	11,29	11,11

L'éther isovalérianique est un liquide incolore, bouillant à 205-207° sous la pression ordinaire. Sa densité à 18° est de 0,870.

Ether chlorhydrique.



On le prépare comme son homologue inférieur par l'action du perchlorure de phosphore sur l'alcool refroidi au-dessous de zéro.

C'est un liquide incolore, bouillant avec une légère décomposition entre 125° et 130°.

Analysé, il a donné les nombres suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,1970
Chlorure d'argent.....	0,2140

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour C ⁷ H ¹³ Cl.
Cl	26,85	26,79

Ether sulfurique acide.



Les éthers sulfuriques des alcools secondaires ont été rarement préparés. Il y a longtemps déjà que Bouis ⁽¹⁾ a fait connaître l'éther sulfurique du méthylhexylcarbinol. Plus récemment, M. Krüger ⁽²⁾ a obtenu l'éther sulfurique de l'éthylpropylcarbinol. Ces éthers sont peu stables, et leurs sels de baryum le sont également fort peu.

J'ai essayé de préparer l'éther sulfurique de l'isopropylallylcarbinol. Voici comment j'ai opéré :

Dans 50 gr. d'acide sulfurique ($d=1,84$), refroidi à -15° , on verse par petites portions dans l'espace de quelques minutes et en agitant constamment 10 gr. d'isopropylallylcarbinol également refroidi à -15° . Le produit visqueux, coloré en rouge, est jeté peu à peu et en remuant dans 700 gr. d'eau glacée. La liqueur devenue incolore, est aussitôt saturée à froid par du carbonate de baryum, puis filtrée à chaud. Le précipité de sulfate de baryum est essoré à la trompe, et l'eau qui en provient réunie au premier liquide filtré. Celui-ci est concentré au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne pèse plus que 25 gr. environ. On filtre pour enlever une très petite quantité de carbonate de baryum qui, d'abord dissous, s'est séparé par la concentration de la liqueur, et on achève l'évaporation dans le vide, en présence d'acide sulfurique.

Au début, le sel de baryum de l'éther sulfurique cherché cristallise sous la forme de lamelles rhombiques, réunies en houppes, mais ce caractère s'efface au fur et à mesure que la dessiccation s'opère, et on obtient finalement une masse confusément cristalline.

On ne parvient pas du reste à effectuer complètement la dessiccation du sel, ainsi que le prouvent les analyses sui-

⁽¹⁾ *Lieb. Ann. Ch.*, t. XCII, p. 397.

⁽²⁾ *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, t. XXVI, p. 1203.

vantes faites au bout de deux mois de séjour dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique :

I. Matière employée.....	gr. 0,4628
Sulfate de baryum.....	0,1766
II. Matière employée.....	0,8770
Sulfate de baryum.....	0,3331

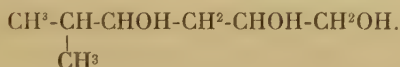
ou, en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$\left[\begin{smallmatrix} \text{C}^3\text{H}^7 \\ \text{C}^3\text{H}^5 \end{smallmatrix} > \text{CHSO}^4 \right]^2 \text{Ba} + 5\text{H}^2\text{O}.$
Ba....	22,42	22,32	22,34

Le sel de baryum de l'éther sulfurique acide de l'isopropylallylcarbinol est un corps blanc, déliquescent, qui, même pendant les pesées effectuées aussi rapidement que possible augmente de poids en absorbant l'humidité atmosphérique. Il se décompose par une faible élévation de température, et par suite, il ne peut être séché à l'étuve.

Action du permanganate de potassium.

Préparation du méthyl-5-hexanetriol 1-2-4.



Je me suis proposé de préparer la glycérine correspondante à l'isopropylallylcarbinol.

A cet effet, j'ai traité 20 gr. de cet alcool par un poids égal de permanganate de potassium au 1/100, et en opérant comme il a été dit plus haut pour l'éthylallylcarbinol.

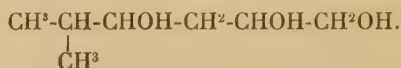
Le liquide sirupeux obtenu dans cette opération est distillé dans le vide ; la moitié passe entre 195° et 200° sous la pression de 30^{mm}, et après rectification entre 194° et 197°. Ce corps a donné à l'analyse les résultats ci-dessous :

Matière employée.....	gr. 0,1773
Acide carbonique.....	0,3704
Eau	0,1802

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^{16}O^3$.
C	56,90	56,75
H.....	11,10	10,81

D'après son mode de formation, cette heptylglycérine répond à la formule



Elle constitue donc le *méthyl-5-hexanetriol 1-2-4*.

C'est un liquide épais, légèrement jaunâtre, bouillant à 195-197° sous la pression de 30^{mm}. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther.

J'en ai préparé l'éther triacétique.

Ether triacétique.



18 gr. de glycérine brute et non distillée sont agités avec 40 gr. d'anhydride acétique : les deux liquides se mélangent avec un fort échauffement. On chauffe ensuite deux heures à 140-150° au réfrigérant ascendant. Après refroidissement, on ajoute de l'eau et on laisse reposer une douzaine d'heures. Au bout de ce temps, presque toute l'huile est séparée ; elle est décantée, dissoute dans l'éther, lavée à l'eau et au carbonate de sodium et séchée sur le chlorure de calcium. On distille d'abord sous la pression ordinaire jusqu'à 160°, puis dans le vide. On recueille 14 gr. d'un liquide passant entre 176° et 178° sous la pression de 20^{mm}, et donnant à l'analyse les nombres suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,2912
Acide carbonique.....	0,6090
Eau	0,2164

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{22}O^6$.
C.....	57,05	56,93
H.....	8,24	8,02

Cette triacétine est un liquide incolore, bouillant à 176-178° sous la pression de 20^{mm} et à 277-280° sous la pression ordinaire. Sa densité à 24° est de 1,071. Il est soluble dans l'éther et insoluble dans l'eau.

III.

ÉTUDE DE L'ISOBUTYLALLYLCARBINOL



Préparation. — On fait un mélange de 30 gr. de valéral, 45 gr. de bromure d'allyle et 20 gr. d'éther absolu. On en verse la cinquième partie environ sur de la tournure de zinc (35 gr.) placée dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. On chauffe d'abord au bain-marie; la réaction se déclare entre 50° et 70° et continue d'elle-même à la température ordinaire pendant que l'on verse goutte à goutte au moyen d'un entonnoir à robinet le restant du mélange préalablement additionné de 40 gr d'éther. L'introduction du liquide achevée, on chauffe une heure à 45°.

Le produit obtenu est soumis au traitement déjà décrit pour les deux homologues inférieurs. 150 gr. provenant de quatre préparations sont rectifiés deux fois à l'aide d'un tube Monnet et on recueille 60 gr. de liquide entre 162° et 164°, ce qui constitue un rendement de 33 0/0 environ.

Ce corps a donné à l'analyse les nombres suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,1968
Acide carbonique.....	0,5428
Eau	0,2232

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O.
C	75,08	75,00
H	12,60	12,50

ce qui correspond bien à l'isobutylallylcarbinol ou *méthyl-6-heptène 1-ol-4*. Sa formule développée est :



C'est un liquide incolore, d'une odeur peu agréable, très peu soluble dans l'eau. Il bout à 162-164° sous la pression ordinaire. Sa densité à 15° est de 0,845. Son indice de réfraction pour la raie D est de 1,438 à la température de 15°.

J'ai préparé quelques éthers de cet alcool.

Ether acétique.



20 gr. d'alcool sont chauffés avec 18 gr. d'anhydride acétique à 140° durant deux heures. Le produit est lavé à l'eau et au carbonate de sodium, séché sur le chlorure de calcium, et distillé. On recueille ce qui passe d'abord entre 175° et 181°, puis après rectification entre 179° et 181°. On obtient ainsi un liquide qui donne à l'analyse les nombres suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,2050
Acide carbonique.....	0,5308
Eau.....	0,2014

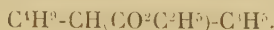
soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ O ² .
C.....	70,60	70,58
H.....	10,87	10,58

J'ai préparé le même éther en faisant agir le chlorure d'acétyle sur l'alcool; la réaction s'effectue à la température ordinaire, et on la termine en chauffant une demi-heure au bain-marie à 80°.

L'éther acétique est un liquide incolore, bouillant à 179-181° sous la pression ordinaire. Sa densité à 15° est de 0,887. Son indice de réfraction pour la raie D est de 1,426 à 15°.

Ether propionique.



On prépare cet éther au moyen de l'alcool et du chlorure de propionyle ; la réaction commence à froid, mais plus lentement qu'avec les homologues inférieurs. On chauffe plus d'une heure au bain-marie à 80-100°. Le produit est distillé, puis rectifié.

On recueille le liquide qui passe entre 195° et 197° et on l'analyse.

	gr.
Matière employée.....	0,2246
Acide carbonique.....	0,5909
Eau.....	0,2263

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{20}\text{O}^2.$
C.....	71,72	71,73
H.. ..	11,17	10,86

L'éther propionique est un liquide incolore, bouillant à 195-197° sous la pression normale. Sa densité à 18° est de 0,874.

Ether isovalérianique.



On chauffe à 125° durant trois heures un mélange de 20 gr. d'alcool et de 28 gr. d'anhydride isovalérianique. Le produit de la réaction est distillé à l'aide d'un tube à boules, puis rectifié. On recueille 15 gr. de liquide passant entre 220° et 222° et on l'analyse :

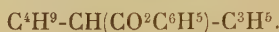
	gr.
Matière employée.....	0,2039
Acide carbonique	0,5500
Eau	0,2167

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{24}O^2$.
C.....	73,60	73,58
H.....	11,70	11,32

L'éther isovalérianique est un liquide incolore bouillant à 220-222° sous la pression ordinaire. Sa densité à 18° est de 0,867.

Ether benzoïque.



On le prépare comme l'éther benzoïque de l'éthylallylcarbinol. 18 gr. d'alcool et 13 gr. de chlorure de benzoyle (au lieu de 17 gr., quantité calculée) sont chauffés pendant une heure au bain d'huile à 150°.

L'éther benzoïque de l'isobutylallylcarbinol est un liquide incolore, bouillant à 209-211° sous la pression de 110^{mm} et distillant sans décomposition à 275-277° sous la pression ordinaire. Sa densité à 20° est de 0,966.

L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,2700
Acide carbonique.....	0,7629
Eau	0,2193

ou, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{16}H^{30}O^2$.
C.....	77,10	77,58
H.....	9,00	8,62

Ether chlorhydrique.



Cet éther a été préparé comme ses homologues inférieurs par l'action du perchlorure de phosphore sur l'alcool refroidi au-dessous de zéro. Le produit brut est distillé par fractions

de 10 à 15 gr. Une portion notable du liquide passe entre 145° et 155°, en même temps qu'il se dégage du gaz acide chlorhydrique. Rectifié, ce liquide bout entre les mêmes limites de température.

A l'analyse, il a donné les nombres suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,3166
Chlorure d'argent.....	0,3037

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour
		$C^8H^{15}Cl$.
Cl	23,80	24,23

Cet éther chlorhydrique est un liquide incolore, bouillant avec une légère décomposition entre 150° et 155°.

Action de l'oxychlorure de phosphore.

J'ai fait réagir l'oxychlorure de phosphore sur l'isobutylalylcarbinol dans le but d'obtenir soit l'éther chlorhydrique, soit le dérivé bichloré saturé $C^8H^{16}Cl^2$.

J'ai opéré comme il suit.

48 gr. d'alcool sont additionnés de 75 gr. d'oxychlorure de phosphore. Les deux liquides se dissolvent immédiatement l'un dans l'autre avec un notable dégagement de chaleur. Le mélange qui a pris une teinte rouge clair est chauffé doucement au bain-marie et au réfrigérant ascendant. Vers 75-80°, la réaction devient très vive et le gaz chlorhydrique se dégage avec abondance ; on retire le bain et on refroidit par des affusions d'eau. La réaction calmée, on plonge à nouveau le ballon dans l'eau chaude, et finalement, on chauffe doucement à feu nu jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. Après refroidissement, les produits sont versés peu à peu dans l'eau : l'huile rougeâtre qui surnage est décantée, lavée à l'eau et au carbonate de sodium, puis dissoute dans l'éther. Après dessiccation sur le chlorure de calcium,

on chasse l'éther au bain-marie, on distille à feu nu et on recueille :

Entre 150° et 250°, 8 gr. de liquide incolore.

Entre 250° et 350°, 18 gr. de liquide faiblement jaunâtre.

En même temps, il se dégage du gaz chlorhydrique. Bien qu'ayant soumis ces liquides à plusieurs rectifications, il m'a été impossible d'en retirer un produit défini.

Ainsi, tandis qu'avec le perchlorure de phosphore, une bonne partie de l'isobutylallylcarbinol est transformée en éther chlorhydrique, au contraire avec l'oxychlorure de phosphore, la réaction beaucoup plus complexe engendre divers produits de déshydratation et de condensation. Semblable fait avait été constaté dans l'action de l'oxychlorure sur d'autres composés alcooliques.

Ether sulfurique acide.



J'ai fait divers essais pour préparer l'éther sulfurique de l'isobutylallylcarbinol, et voici les conditions dans lesquelles ce corps paraît se former avec le rendement maximum.

Dans 60 gr. d'acide sulfurique ($d=1,82$), refroidi à -15° , on verse en agitant et par petites portions 10 gr. d'alcool également refroidi à -15° . On opère dans l'intervalle de quelques minutes. Le mélange constitue un liquide épais, rouge, que l'on jette peu à peu dans 700 gr. d'eau glacée. La liqueur, parfaitement incolore, est saturée immédiatement par le carbonate de baryum. Le liquide filtré et les eaux provenant du lavage du sulfate de baryum sont concentrés au bain-marie jusqu'à ce qu'ils ne pèsent plus que 30 gr. environ. On sépare une très petite quantité de carbonate de baryum qui, tout d'abord dissous, s'est séparé par la concentration, et on achève l'évaporation dans le vide, en présence d'acide sulfurique.

Au bout de deux mois de dessiccation, le sel a été analysé :

	gr.
I. Matière employée.....	0,5850
Sulfate de baryum.....	0,2314
II. Matière employée.....	0,6426
Sulfate de baryum.....	0,2579

ou en centièmes :

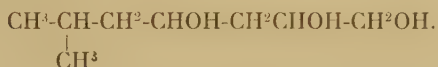
	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$\left[\begin{smallmatrix} \text{C}^4\text{H}^9 \\ \text{C}^3\text{H}^5 \end{smallmatrix} > \text{CHSO}^4 \right]^2 \text{Ba} + 2\text{H}^2\text{O}.$
Ba.....	23,26	23,58	23,33

C'est donc bien le sel de baryum de l'éther sulfurique acide de l'isobutylallylcarbinol.

Il se présente sous la forme d'un corps blanc qui absorbe très-rapidement l'humidité de l'air. Il ne peut être desséché à l'étuve, parce qu'il se détruit bien au-dessous de 100°. 10 gr. d'alcool donnent environ 10 gr. de sel, ce qui constitue un rendement de 50 0/0.

Action du permanganate de potassium.

Préparation du méthyl-6-heptanetriol 1-2-4.



M Wagner a préparé la glycérine correspondante à l'isobutylallylcarbinol et l'a décrite récemment ⁽¹⁾.

Antérieurement à cette publication j'avais également obtenu cette glycérine de la manière suivante :

10 gr. de permanganate de potassium, dissous dans 1000 gr. d'eau sont ajoutés peu à peu à 12 gr. d'alcool. L'addition terminée, on fait passer un courant de vapeur d'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'huile entraînée ; on filtre et on évapore la liqueur au bain-marie. Quand elle est réduite à 200° environ,

⁽¹⁾ *Berichte der deutsch. chem. Ges.* t. XXVII, p. 2434.

on la sature par un courant d'acide carbonique, on continue la concentration au bain-marie et on l'achève dans le vide en présence d'acide sulfurique.

Au bout de quelques jours, le produit ne perd plus de poids ; c'est un liquide épais que l'on épuise par un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther anhydres. La liqueur, séparée des sels qui se sont précipités est privée des dissolvants au bain-marie à 100°, puis concentrée dans le vide. De nouveaux traitements à l'alcool-éther et à l'éther ne parviennent pas à débarrasser complètement le sirop des sels qu'il retient.

On le distille dans le vide. La moitié environ passe à 198-202° sous la pression de 30^{mm}.

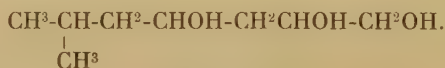
On a analysé ce corps, et on a trouvé les nombres suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,2620
Acide carbonique.....	0,5651
Eau	0,2700

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁸ O ³ .
C	58,90	59,25
H	11,40	11,11

ce qui correspond bien à une octylglycérine, et d'après son mode de formation au *méthyl-6-heptanetriol 1-2-4*, dont la formule développée est :



Cette glycérine est un liquide sirupeux, très légèrement jaunâtre, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Elle bout à 198-202° sous la pression de 30^{mm}.

M. Wagner indique que ce corps est solide et qu'il fond à 50°. Malgré de nombreuses tentatives, je n'ai pu l'obtenir cristallisé, car placé dans le mélange de neige-carbonique et d'éther il se solidifie en prenant la forme d'une résine, mais

il redevient liquide dès qu'il est ramené à la température ordinaire.

Pour mettre sa nature hors de doute, j'ai préparé son éther triacétique que M. Wagner n'a d'ailleurs pas décrit.

Ether triacétique.



30 gr. de glycérine brute et non distillée sont agités avec 66 gr. d'anhydride acétique ; le mélange qui s'est échauffé notablement est maintenu durant deux heures à 140° au bain d'huile et au réfrigérant ascendant. Le produit de la réaction est soumis au traitement qui a été décrit pour les triacétines des glycérides homologues, puis il est distillé dans le vide.

28 gr. de liquide passent entre 175° et 182° sous la pression de 20^{mm}, et à la rectification, on recueille 22 gr d'un liquide incolore entre 179° et 180°.

Son analyse a fourni les résultats suivants :

	gr.
Matière employée	0.2062
Acide carbonique.....	0,4428
Eau	0,1630

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁴ O ⁶ .
C	58,40	58,33
H	8,60	8,33

C'est là la composition de l'éther triacétique d'une octyl-glycérine, et par suite le corps que j'ai obtenu par oxydation de l'isobutylallylcarbinol est bien une glycérine.

Cette triacétine est un liquide incolore, assez mobile, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther. Il bout à 179-180° sous la pression de 20^{mm}, et distille avec un commencement de décomposition à 287-290° sous la pression ordinaire.

Sa densité à 24° est de 1,049.

IV.

ÉTUDE DE L'HEXYLALLYLCARBINOL



Préparation. — J'ai effectué cette préparation de la manière suivante :

On fait un mélange de 25 gr. d'œnanthol, 27 gr. de bromure d'allyle et 20 gr. d'éther absolu. On en verse 15 à 20 gr. sur de la tournure de zinc (20 gr.) placée dans un ballon qui est muni d'un entonnoir à robinet et qui est en relation avec un réfrigérant ascendant. On chauffe au bain-marie : une vive réaction se déclare vers 50° et continue d'elle-même à la température ordinaire pendant tout le temps que l'on verse goutte à goutte le restant du mélange préalablement étendu de 40 gr. d'éther anhydre. On chauffe ensuite pendant une heure à 45-48°.

Le produit de la réaction est soumis au traitement déjà décrit pour les homologues inférieurs de cet alcool.

La moitié environ du liquide passe à la distillation entre 205° et 215°, puis après deux rectifications entre 210° et 212°. Le rendement est d'environ 30 0/0.

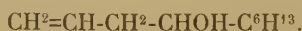
L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,2257
Acide carbonique.....	0,6340
Eau.....	0,2639

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}.$
C.....	76,65	76,92
H.....	12,98	12,82

composition qui correspond bien à celle de l'hexylallylcarbinol ou décène 1-ol-4.



C'est un liquide incolore, légèrement visqueux, d'une odeur douce et peu agréable. Il bout à 210-212° sous la pression ordinaire. Sa densité à 15° est de 0,848.

Son indice de réfraction pour la raie D est de 1,444 à 15°.

Ether acétique.



J'ai préparé l'éther acétique de l'hexylallylcarbinol comme il suit : 20 gr. de cet alcool et 15 gr. d'anhydride acétique sont chauffés pendant une heure et demie à 140°. Le produit de la réaction est soumis au traitement ordinaire, puis distillé. Après rectification, on recueille le liquide qui passe de 222° à 224°. On l'analyse et on obtient les résultats suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,2129
Acide carbonique.....	0,5678
Eau	0,2190

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^2$.
C.....	72,75	72,72
H.....	11,40	11,11

Cet éther acétique est un liquide incolore, bouillant à 222-224° sous la pression ordinaire. Sa densité à 15° est de 0,879.

Son indice de réfraction pour la raie D est de 1,432 à 15°.

Action du permanganate de potassium.

Le permanganate de potassium agit sur l'hexylallylcarbinol comme sur les homologues inférieurs de cet alcool.

Parmi les produits de la réaction, on peut isoler le *décane-2,3,4-triol* 1-2-4-.



M. Wagner qui ⁽¹⁾ l'a préparé le premier l'indique comme fondant à 78°. Je m'occupai précisément de ce corps quand le mémoire du chimiste russe a paru ; dès lors, je n'ai pas cru devoir en poursuivre l'étude.

V.

ÉTUDE DU PHÉNYLALLYLCARBINOL



La méthode qui m'a permis d'obtenir plusieurs alcools allylés secondaires avec des aldéhydes de la série acyclique peut s'appliquer à la préparation d'alcools allylés secondaires aromatiques.

Je ne décrirai dans ce Mémoire que le moins condensé de ces corps, celui que j'ai préparé avec l'aldéhyde benzylique.

Préparation. — Tout d'abord, j'employai l'iodure d'allyle et j'opérai de la manière suivante. Dans un ballon contenant 30 gr. de tournure de zinc, on verse goutte à goutte un mélange de 40 gr. d'aldéhyde benzylique, 72 gr. d'iodure d'allyle et 140 gr. d'éther absolu. On chauffe au bain-marie, la réaction se déclare vers 35° et se continue ensuite d'elle-même à la température ordinaire. L'introduction du mélange achevée, on chauffe à 50° durant une heure ou deux. La solution étherée est décantée et additionnée successivement d'eau et d'acide chlorhydrique étendu. Comme il y a toujours une assez grande quantité d'aldéhyde inattaquée (3 à 10 gr. suivant les opérations), il est indispensable d'agiter longuement la liqueur étherée avec le bisulfite de sodium. On décante et on recommence le traitement au bisulfite jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Après lavages au carbonate de sodium et à l'eau, on chasse l'éther au bain-marie, on sèche sur du carbonate de potassium fondu et on distille.

(¹) *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, t. XXVII, p. 2434.

Avec 95 gr. de produit brut, provenant de deux opérations, on obtient :

11 ^{gr}	de liquide	bouillant	entre	210°	et	228°.
50	—	—	—	228°	et	231°.
10	—	—	—	231°	et	240°.

A 240°, apparaissent des vapeurs d'iode ; d'ailleurs, il ne reste plus dans le ballon que quelques grammes d'un corps noir.

Rectifié, le produit bout à 229-230°.

Il faut éviter de soumettre ce corps à des fractionnements répétés ou d'en distiller de grandes quantités à la fois, car il se décompose un peu à sa température d'ébullition en perdant de l'eau et en se transformant en une huile épaisse bouillant au-dessus de 300°.

Dans quelques préparations, j'ai distillé la liqueur éthérée dans un courant de vapeur d'eau ; l'iodure d'allyle et l'aldéhyde benzylique, qui n'avaient pas réagi, passaient les premiers, tandis que l'alcool aromatique, difficilement entraînable, ne passait qu'à la fin.

Enfin, dans d'autres préparations, j'ai substitué à l'iodure d'allyle le bromure dont j'ai fait connaître les avantages au début de cette étude.

J'ai alors opéré avec un mélange de 32 gr. d'aldéhyde benzylique, 37 gr. de bromure d'allyle et 60 gr. d'éther absolu, que l'on versait goutte à goutte sur 36 gr de tournure de zinc. La réaction se déclare vers 40° et se continue d'elle-même à la température ordinaire. A la fin, on chauffe une heure à 50° et on soumet les produits au traitement décrit plus haut.

Que l'on emploie le bromure ou l'iodure d'allyle, les rendements sont satisfaisants ; ils s'élèvent à 45 0/0 de la quantité théorique.

Ce corps, soumis à l'analyse, a donné les nombres suivants :

	gr.
Matière employée	0,1644
Acide carbonique.....	0,4883
Eau	0,1207

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹² O.
C	80,96	81,08
H.....	8,15	8,10

En outre, j'en ai déterminé le poids moléculaire à l'aide d'une solution benzénique du corps, par la méthode de M. Raoult, et j'ai obtenu les résultats suivants :

Matière employée.....	3 ^{gr} ,298
Poids du benzène.....	72, 138
Abaissement de température observé..	1°, 47

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹² O.
Poids moléculaire...	152	148

Ce qui correspond bien au phénylallylcarbinol ou *phénbutenyle 1-ol-4*.



C'est un liquide incolore, un peu épais, insoluble dans l'eau. Sa densité à 18° est de 1,004. Son indice de réfraction pour la raie D est de 1,534 à 17°. Il bout à 229-230° sous la pression ordinaire ; il est assez difficilement entraînable par la vapeur d'eau.

Ether acétique,



J'ai fait agir sur cet alcool soit le chlorure acétique, soit l'anhydride acétique.

Avec le chlorure acétique, la réaction se fait à froid, et elle est suffisamment vive pour amener l'ébullition du chlorure. Aussi y a-t-il lieu de refroidir le ballon et de ne chauffer au bain-marie qu'après l'introduction complète du chlorure.

Avec l'anhydride acétique, j'ai opéré de la façon suivante :

On chauffe pendant trois heures à 130° un mélange de 30 gr. de phénylallylcarbinol et de 40 gr. d'anhydride acétique. On traite par l'eau le produit de la réaction, on reprend par l'éther, on lave successivement à l'eau et au carbonate de sodium, on sèche sur du chlorure de calcium et on distille. Après rectification, on obtient un liquide bouillant à 239-240° qui donne à l'analyse les nombres suivants :

	gr.
Matière employée.	0,2609
Acide carbonique.....	0,7236
Eau	0,1790

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{14}O^2$.
C	75,63	75,78
H.....	7,60	7,36

ce qui correspond bien à l'éther acétique du phénylallylcarbinol. C'est un liquide incolore, à odeur agréable, bouillant à 239-240° sous la pression ordinaire. Sa densité à 18° est de 1,015.

Ether acétique bromé.

Afin d'obtenir un composé cristallisé, j'ai préparé un dérivé bromé de l'éther acétique.

A cet effet, 12 gr. d'éther acétique sont dissous dans 40 gr. de chloroforme; on y ajoute peu à peu 41 gr. de brome dissous dans 80 gr. du même dissolvant. On abandonne le tout à la température du laboratoire. Au bout de six semaines, il s'est déposé des grains jaunes qui, après essorage entre des doubles de papier sont dissous dans de l'alcool bouillant additionné d'un peu de chloroforme. Par refroidissement, il se sépare de fines aiguilles blanches fusibles à 149-150°. Ce point de fusion n'est pas modifié par de nouvelles cristallisations dans le mélange bouillant d'alcool et de chloroforme ou dans le benzène.

L'analyse de ce corps a donné les nombres suivants :

Matière employée.....	gr. 0,3520
Bromure d'argent.....	0,5988

soit, en centièmes .

	Trouvé.	Théorie pour $C^{12}H^0Br^6O^2$.
Br.....	72,30	72,10

Ainsi l'éther acétique du phénylallylcarbinol, soumis à l'action du brome dans les conditions précitées fixe 6 atomes de brome; deux sont d'addition et se placent dans le groupement allylique, les quatre autres sont de substitution,

Ce dérivé hexabromé est un corps blanc, fusible à 149-150°, soluble dans l'alcool bouillant et dans le benzène.

Action du permanganate de potassium.

Préparation d'une glycérine aromatique.

On ne connaît qu'un très petit nombre de glycérines aromatiques.

La plus anciennement connue est la stycérine $C^6H^5CHOH-CHOH-CH^2OH$ que l'on a obtenue à partir de l'alcool cinnamique $C^6H^5CH=CH-CH^2OH$ soit par fixation de 2 Br et saponification de la dibromhydrine produite ⁽¹⁾, soit par oxydation au moyen du permanganate de potassium ⁽²⁾.

Un alcool triatomique, isomère du précédent, la mésicérine $C^6H^3(CH^2OH)^3$ a été préparé par M. Colson ⁽³⁾ par l'action de l'eau et du carbonate de plomb sur un tribromomésitylène $C^6H^3(CH^2Br)^3$.

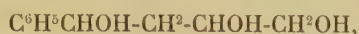
Je me suis proposé de faire agir le permanganate de po-

(1) GRIMAU, dans *Bull. Soc. ch. de Paris*, t. XX, p. 117.

(2) WAGNER, dans *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, t. XXI, p. 3347.

(3) *Ann. de Ch.*, 6^e série, t. VI, p. 95.

tassium sur le phényllallylcarbinol, dans l'espoir d'obtenir une glycérine qui, répondant à la formule



serait l'un des homologues immédiatement supérieurs de la stycérine.

J'ai traité 14 gr. de phényllallylcarbinol par 10 gr. de permanganate dissous dans 1.000 gr. d'eau. Les produits sont soumis au traitement déjà décrit à propos de l'hexanetriol.

On obtient ainsi un liquide très épais, coloré en jaune et retenant des sels que l'on ne peut enlever complètement par des traitements répétés à l'alcool-éther. De même que la stycérine, ce corps se décompose quand on essaye de le distiller, même sous pression très réduite.

Je ne l'ai pas analysé, mais pour mettre sa nature en évidence, j'ai essayé de préparer son éther triacétique.

17 gr. de glycérine brute sont agités avec 35 gr. d'anhydride acétique : le mélange s'est effectué avec un vif dégagement de chaleur, puis on le maintient pendant deux heures à la température de 140-145°. Le produit est lavé à l'eau et au carbonate de sodium, repris par l'éther et séché sur du chlorure de calcium. On chasse le dissolvant au bain d'huile jusqu'à 130° sous la pression ordinaire, et on distille le résidu à feu nu dans le vide. On recueille 10 gr. de liquide passant à 221-222° sous la pression de 20^{mm}.

Soumis à l'analyse, ce corps a fourni les résultats suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,2896
Acide carbonique.....	0,6573
Eau	0,1725

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁶ H ²⁰ O ⁶ .
C.....	62,05	62,33
H.....	6,60	6,49

ce qui correspond à la composition d'un éther triacétique d'une homostycérine.

Ainsi le permanganate de potassium au 1/100 a transformé le phénylallylcarbinol en une glycérine. Son éther triacétique constitue un liquide très épais, incolore, bouillant sans décomposition à 221-222° sous la pression de 20^{mm}. Il offre donc beaucoup plus de stabilité que la glycérine elle-même.

Action de l'anhydride phosphorique sur
le phénylallylcarbinol.

Je me suis proposé de faire agir l'anhydride phosphorique sur le phénylallylcarbinol dans le but de déshydrater cet alcool.

25 gr. de ce dernier corps sont additionnés peu à peu de 8 gr. d'anhydride phosphorique. On obtient un liquide épais, noir, que l'on verse dans l'eau et que l'on épuise par l'éther. La liqueur éthérée est décantée, puis privée de dissolvant au bain-marie. Il reste un liquide jaune qui, laissé à lui-même durant plusieurs jours, ne se solidifie pas.

On le distille alors et on recueille :

- I. Un liquide brunâtre entre 250° et 350°.
- II. Un liquide jaune clair entre 350° et 390°.
- III. Un liquide jaune foncé entre 390° et 410°.
- IV. Un liquide brunâtre entre 410° et 430°.

Au bout de quelques heures, les portions II et III, abandonnées à la température du laboratoire, laissent déposer de nombreux cristaux très petits. Ces cristaux sont essorés sur du plâtre, puis entre des doubles de papier et finalement dissous dans l'éther bouillant. Par évaporation de ce liquide, on obtient des aiguilles assez longues, un peu jaunâtres, fusibles à 142-143°. Une seconde cristallisation dans l'éther bouillant élève le point de fusion à 152°. Pour avoir le corps tout à fait pur, on le dissout ensuite dans l'alcool-éther, qui

l'abandonne sous la forme de gros cristaux prismatiques fusibles à 152-153°.

On obtient le même corps quand au lieu de dissoudre dans l'éther le produit de la réaction de l'anhydride phosphorique, on le distille en présence de cet anhydride.

Voici les nombres que son analyse m'a donnés :

	gr.
Matière employée.....	0,2099
Acide carbonique.....	0,7200
Eau.....	0,1230

soit, en centièmes :

C.....	93,50
H.....	6,48

J'en ai déterminé le poids moléculaire à l'aide d'une solution benzénique du corps, par la méthode cryoscopique, et j'ai obtenu les résultats suivants :

Matière employée.....	1 ^{gr} ,155
Poids du benzène.....	39, 878
Abaissement de la température..	0°, 57
Poids moléculaire.....	249

Il y avait tout lieu de supposer que la déshydratation du phényllallylcarbinol $C^6H^5-CHOH-CH^2-CH=CH^2$ donnerait naissance à l'un ou l'autre des corps suivants :

à l'hydrocarbure..... $C^6H^5-CH=CH-CH=CH^2$ ou $C^{10}H^{10}$,
 ou à son polymère..... $C^6H^5-C-CH^2-CH=CH^2$ ou $C^{20}H^{20}$,
 $C^6H^5-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH^2-CH=CH^2$
 ou à l'oxyde..... $C^6H^5-\overset{\overset{O}{\parallel}}{CH}-CH^2CH=CH^2$ ou $C^{20}H^{22}O$.

Leurs poids moléculaires sont respectivement égaux à 130, 260 et 278, et leurs compositions centésimales sont les suivantes :

pour l'un ou l'autre des hydrocarbures :

C.....	92,31
H.....	7,69

F.

pour l'oxyde :

C..	86,33
H.....	7,91

Le poids moléculaire de ce corps fusible à 152-153° se rapproche de celui de l'hydrocarbure $C^{20}H^{20}$ (249 pour le premier, 260 pour le second), mais son analyse élémentaire donne plus de carbone que n'en exige cette dernière formule.

La composition centésimale et le poids moléculaire que j'ai obtenus me conduisent à admettre la formule brute $C^{20}H^{16}$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{20}H^{16}$.
C.....	93,50	93,75
H.....	6,48	6,25
Poids moléculaire..	249	256

En résumé, la réaction de l'anhydride phosphorique sur le phénylallylcarbinol engendre divers corps

Parmi ceux-ci, j'ai isolé un hydrocarbure qui se présente sous la forme de beaux cristaux prismatiques, blancs, fusibles à 152-153°, très peu solubles dans l'alcool et dans l'éther froids, plus solubles dans ces deux liquides bouillants, dans le pétrole, le benzène et surtout dans le chloroforme.

En raison de la petite quantité de matière qui se trouvait à ma disposition je n'ai pu en pousser plus loin l'étude.

SECONDE PARTIE

SUR QUELQUES CARBURES DIÉTHYLÉNIQUES

Les carbures C^nH^{2n-2} se divisent en quatre classes :

1° *Les carbures acétyléniques vrais ou monosubstitués*, répondant à la formule générale



Ils se combinent au chlorure mercurique, au chlorure

cuivreux ammoniacal, au nitrate d'argent en solution ammoniacale ou alcoolique. L'acide sulfurique à 0° les transforme en cétones de la forme $R-CO-CH^3$.

2° *Les carbures acétyléniques bisubstitués*, répondant à la formule



Ils se combinent encore au chlorure mercurique, mais ils ne donnent pas de précipités avec le chlorure cuivreux et le nitrate d'argent. L'acide sulfurique à 0° les transforme en cétones $RCOCH^2R'$ et RCH^2COR' . Traités par l'acide hypochloreux, ils donnent des dichlorocétones asymétriques $RCCl^2COR'$ (1).

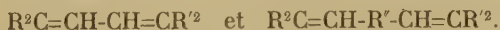
Mis en présence à 0° d'une solution acétique d'acide bromhydrique, ils fixent HBr et se changent en monobromures non saturés (2).

3° *Les carbures alléniques*, répondant à la formule



Par leurs propriétés, ils se rapprochent beaucoup des carbures acétyléniques bisubstitués. Comme eux, ils précipitent le chlorure mercurique ; comme eux aussi, ils ne se combinent pas aux réactifs cuivreux et argentiques. Par hydratation, effectuée au moyen de l'acide sulfurique à 0°, ils donnent des cétones. Seulement, et c'est là un caractère différentiel, quand on les traite par une solution acétique d'acide bromhydrique, ils fixent deux molécules d'hydracide et donnent des dibromures saturés (2).

4° *Les carbures diéthyléniques*, répondant à l'une ou à l'autre des formules générales suivantes :



Ils ne se combinent pas plus au chlorure mercurique qu'au

(1) FAVORSKY, dans *Bull. Soc. ch. de Paris*, t. XIV, p. 1188.

(2) IPATIEF, *Ibid.*, t. XVI, p. 232 et 673.

nitrate d'argent ou au chlorure cuivreux. L'acide sulfurique à 0° les transforme en glycols ou en dérivés de glycols. Traités par l'acide hypochloreux, ils en fixent deux molécules et donnent des dichlorhydrines d'érythrites. En présence d'une solution acétique d'acide bromhydrique, ils fixent deux molécules d'hydracide et donnent des dibromures saturés (1).

Les carbures diéthyléniques connus ne sont pas encore très nombreux, et surtout leur étude est peu avancée.

Plusieurs méthodes ont été employées pour les préparer.

1° *Par l'action du sodium sur des éthers simples non saturés.*

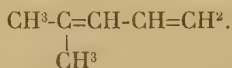
C'est ainsi que l'iodure d'allyle a été transformé en diallyle C^6H^{10} , le bromure d'isocrotyle en diisocrotyle C^8H^{14} , le chlorure d'isobutenyle en diisobutenyle C^8H^{14} .

2° *Par l'action de la potasse sur des éthers simples non saturés.*

M. Saytzeff (2) a transformé un alcool tertiaire incomplet, le diméthylallylcarbinol $CH^3-\overset{\overset{|}{CH^3}}{COH}-CH^2CH=CH^2$, en éther chlo-

rhydrique $CH^3-\overset{\overset{|}{CH^3}}{CCl}-CH^2-CH=CH^2$, puis en faisant agir la po-

tasse alcoolique, il a enlevé une molécule d'acide chlorhydrique et obtenu le *méthyl-2-pentadiène-2-4* :



3° *Par déshydratation d'alcools tertiaires non saturés.*

Plusieurs alcools tertiaires non saturés, chauffés à 100° en tube scellé avec de l'acide sulfurique étendu, donnent des carbures diéthyléniques. Cette réaction a été effectuée avec succès sur le diméthylallylcarbinol, le diéthylallylcarbinol et le dipropylallylcarbinol. De même le diméthyl-isopropé-

(1) IPATIEF et VITTORF, *Bull. Soc. Ch. de Paris*, t. XVI, p. 1509.

(2) *Lieb. Ann. Ch.*, t. CLXXXV, p. 157.

nyl-carbinol, chauffé à 100° avec de l'acide chlorhydrique à 10 0/0 donne le diisopropenyle. C'est encore ce carbure qui prend naissance quand on fait agir l'acide sulfurique ou l'anhydride phosphorique sur la pinacone, glycol hexylique bitertiaire.

4° *Par la transformation isomérique de certains autres carbures diéthyléniques.*

Cette transformation de carbures diéthyléniques en d'autres carbures appartenant à la même classe a principalement été étudiée par M. Griner ⁽¹⁾. C'est ainsi que sous l'influence de la potasse alcoolique très concentrée, les allylpropenyles ont été transformés intégralement en bipropenyles. Les iodhydrates de diallyle, soumis à l'action du même réactif ont donné les allylpropenyles et les bipropenyles.

Indépendamment de ces méthodes générales, il existe quelques procédés particuliers permettant d'arriver à des carbures diéthyléniques. Si l'on fait passer un mélange d'éthylène et d'acétylène au travers d'un tube de porcelaine porté au rouge sombre, on isole de l'érythrène; la présence de ce carbure dans le gaz comprimé est d'ailleurs depuis longtemps signalée. Son homologue immédiatement supérieur l'*isoprène* se forme dans la distillation sèche du caoutchouc, et le géraniolène, qui est un diméthylheptadiène se produit dans la distillation de l'acide gérannique.

Ajoutons encore pour être complet la formation du pipérylène et du conylène dans la distillation de quelques hydrates d'ammonium des bases pipéridiques, et celle de l'érythrène dans la distillation de l'iodure de triméthylpyrrolidine.

Nous arrivons maintenant à nos expériences personnelles.

Ayant en main plusieurs alcools allylés secondaires répondant à la formule générale :



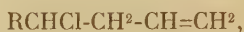
(1) *Ann. de Ch. et de Phys.*, 6^e série, t. XXVI, p. 332, 338.

je pouvais essayer d'obtenir les carbures diéthyléniques ayant pour formule



par deux procédés différents :

1° En convertissant d'abord les alcools en éthers chlorhydriques possédant la formule



puis en faisant agir sur ceux-ci la potasse. Le potassium enlèverait le chlore, et l'oxhydryle s'emparerait d'un atome d'hydrogène fixé au carbone voisin.

2° En enlevant directement une molécule d'eau aux alcools à l'aide d'agents de déshydratation appropriés.

J'ai employé successivement ces deux méthodes, et je vais décrire les résultats auxquels je suis arrivé.

I. Action de la potasse sur l'éther chlorhydrique de l'éthylallylcarbinol.

Préparation de l'hexadiène-1-3.

Dans une première série de préparations, j'avais employé la potasse caustique, mais j'ai reconnu qu'il était préférable de faire usage de la potasse alcoolique concentrée. De plus, pour éviter une isomérisation possible, il fallait soustraire le carbure formé à l'action du réactif. A cet effet, le ballon où s'effectue la réaction était mis en relation avec un réfrigérant descendant ; de la sorte le carbure formé distillait immédiatement.

Voici les conditions d'expérience auxquelles je me suis arrêté.

Dans un petit ballon, on introduit 40 gr. de potasse récemment fondue et pulvérisée, et la moitié de son poids d'alcool absolu. On chauffe à 100° au bain d'huile, et quand cette température est atteinte, on verse par petites portions 15 gr. d'éther chlorhydrique. Chaque addition de ce corps est sui-

vie immédiatement de la distillation de quelques gouttes d'un liquide incolore. Pendant l'introduction de l'éther, le bain d'huile est maintenu à 100-105°; à la fin, il est porté à 120°.

Les produits de plusieurs opérations sont réunis, lavés plusieurs fois à l'eau pour éliminer l'alcool éthylique, séchés sur le chlorure de calcium et distillés à l'aide d'un tube Monnet. Le quart du liquide passe de 65° à 80°, et le reste de 80° à 120°. Cette dernière fraction est traitée de nouveau par la potasse alcoolique; le liquide qui distille, après lavages à l'eau, passe presque entièrement de 70° à 80°.

La fraction 65-80° est rectifiée deux fois, et on recueille le liquide bouillant entre 72° et 74°.

Ce dernier a donné à l'analyse les nombres suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,1630
Acide carbonique.....	0,5215
Eau.....	0,1833

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹⁰ .
C.....	87,25	87,80
H.....	12,45	12,20

Ce carbure, qui est, ainsi que je le montrerai plus loin, l'*hexadiène* 1-3, a la formule de constitution



Il se présente sous la forme d'un liquide incolore, bouillant à 72-74° sous la pression ordinaire. Sa densité à 12° est de 0,714. Il ne précipite pas le chlorure mercurique.

II. Action de la potasse sur l'éther chlorhydrique de l'isobutylallylcarbinol.

Préparation du méthyl-6-heptadiène-1-3.

Je me suis proposé de préparer par un procédé semblable le carbure diéthylénique correspondant à l'isobutylallylcar-

binol. Seulement, j'ai fait usage de la potasse caustique, et le ballon dans lequel s'accomplissait la réaction était en relation avec un réfrigérant ascendant.

J'ai opéré de la façon suivante. La potasse préalablement fondue et pulvérisée est versée dans l'éther chlorhydrique de l'isobutylallylcarbinol ; il se produit une élévation notable de la température et le mélange jaunit. On le chauffe pendant trois heures au bain d'huile à 140°. Après refroidissement, le contenu du ballon est versé dans l'eau. Le liquide qui surnage est lavé à l'eau, neutralisé par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, séché sur du chlorure de calcium et distillé. On recueille le liquide passant entre 110° et 140°, puis celui qui bout entre 140° et 155°. Cette dernière fraction, qui contient encore de l'éther chlorhydrique, est traitée de nouveau par la potasse : elle fournit une notable quantité de liquide entre 110° et 140°.

Le produit qui a passé entre 110° et 140° est rectifié à l'aide d'un tube Monnet, et on recueille ce qui bout entre 116° et 118°.

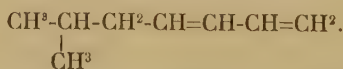
Ce liquide, soumis à l'analyse, a donné les nombres suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,1752
Acide carbonique.....	0,5607
Eau.....	0,2055

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ .
C	87,25	87,27
H	13,01	12,73

C'est là la composition d'un méthylheptadiène, et je montrerai plus loin qu'il y a lieu de lui attribuer la formule.



C'est un liquide incolore, bouillant à 116-118° sous la pres-

sion ordinaire. Sa densité à 22° est de 0,741. Il ne précipite pas par le chlorure mercurique.

III. Action de l'acide sulfurique sur l'isobutylallylcarbinol.

Comme je l'ai déjà dit, on avait obtenu quelques carbures diéthyléniques par la déshydratation de plusieurs alcools tertiaires allylés. Les alcools secondaires allylés que j'avais préparés, répondant à la formule générale



devaient, en se déshydratant, produire des carbures diéthyléniques possédant la formule



J'ai pensé tout d'abord à l'acide sulfurique, et je l'ai fait réagir dans diverses conditions sur l'isobutylallylcarbinol.

Action de l'acide sulfurique à 20 0/0. — 20 gr. de cet alcool sont additionnés d'un mélange fait préalablement de 40 gr. d'acide sulfurique pur et 160 gr. d'eau, puis chauffés au bain-marie à 100° et au réfrigérant ascendant pendant sept heures. Le produit se sépare en deux couches : la couche inférieure incolore, la couche supérieure colorée en rouge. Cette dernière est décantée, lavée à l'eau et au carbonate de sodium, puis distillée. On obtient 15 gr. de liquide bouillant entre 158° et 166° : c'est de l'alcool inaltéré. Il n'y a donc pas eu sensiblement d'action.

Action de l'acide sulfurique à 50 0/0. — 20 gr. du même alcool sont chauffés pendant quatre heures à 100° avec 80 gr. d'acide sulfurique [40 gr. de SO^4H^2 pur et 40 gr. d'eau]. A la distillation, on retrouve encore plus de la moitié d'alcool inaltéré.

Action de l'acide sulfurique à 72 0/0. — 20 gr. d'alcool sont additionnés d'un mélange fait d'avance de 40 gr. d'acide sulfurique pur et de 15 gr. d'eau. L'alcool prend aussitôt une teinte rouge. On chauffe pendant quatre heures à 100°. Le

produit de la réaction se sépare en deux couches, l'une et l'autre colorées en noir. La couche supérieure est épuisée par de l'éther, lavée à l'eau et au carbonate de sodium, séchée sur le chlorure de calcium et distillée. L'éther chassé, la presque totalité du liquide passe entre 170° et 300°, en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux. Dans cette expérience, la plus grande partie de l'alcool a disparu, et il a fait place à divers produits dont aucun n'a pu être isolé à l'état de pureté.

Action de l'acide sulfurique à la température ordinaire. — Dans les trois essais précédents, je chauffais le mélange d'acide sulfurique et d'alcool. Dans d'autres essais, j'ai opéré au contraire à la température ordinaire.

Quand on verse par petites portions et en agitant constamment 40 gr. d'alcool dans 240 gr. d'acide sulfurique ($d = 1,84$), l'alcool se dissout avec un notable dégagement de chaleur et en se colorant en rouge. On verse le produit sur de l'eau glacée, il surnage un liquide rougeâtre, alors que le reste du mélange forme une émulsion. On épuise le tout à plusieurs reprises par l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, puis au carbonate de sodium et séchée sur le chlorure de calcium. Finalement, l'éther est chassé au bain-marie, et le liquide restant distillé à feu nu. On recueille :

2 gr. de liquide entre 100° et 160°.

4 gr. — — 160° et 260°.

On voit donc que plus des 2/3 de l'alcool ont disparu sans donner naissance à aucun corps soluble dans l'éther. Il y avait dès lors lieu de croire qu'il s'était formé un éther sulfurique. En effet, il a été facile de constater sa présence dans la liqueur qui avait été épuisée par l'éther. Et c'est du reste ce que j'ai montré plus haut (préparation de l'éther sulfurique de l'isobutylallylcarbinol).

Ainsi, quand on fait agir l'acide sulfurique sur l'isobutylallylcarbinol à la température ordinaire, il ne se fait guère

que l'éther sulfurique de l'alcool. En tout cas, je n'ai jamais pu isoler de quantités appréciables de carbure diéthylnique. Récemment, M. Berkenheim⁽¹⁾ a eu le même insuccès en traitant le méthylallylcarbinol par l'acide sulfurique. Il n'a pu obtenir le carbure diéthylnique correspondant, mais il est arrivé à un glycol.

Décomposition pyrogénée du sel de baryum de l'éther sulfurique acide. — Comme je l'ai montré, l'action de l'acide sulfurique ordinaire sur l'isobutylallylcarbinol à zéro donne naissance non pas à un carbure diéthylnique, mais bien à un éther sulfurique. Toutefois, on pouvait supposer que cet éther, ou plutôt son sel de baryum, soumis à l'action de la chaleur, engendrerait le carbure cherché. On sait, en effet, depuis longtemps, que la distillation sèche des éthylsulfates produit de l'éthylène.

J'ai donc chauffé 90 gr. de ce sel de baryum finement pulvérisé par portions de 12 à 15 gr. dans de très petits ballons de Würtz. Quand le thermomètre du bain d'huile marque 150°, le liquide commence à distiller, et on arrête l'opération vers 280°. Le thermomètre plongé dans la vapeur du liquide qui distille s'élève de 100° à 160°. Les liquides distillés sont réunis, séparés de l'eau et d'une très petite quantité de liquide fortement coloré qui les accompagne, lavés à l'eau et au carbonate de sodium, puis séchés sur le chlorure de calcium. Il reste 18 gr. de produits que l'on fractionne. On recueille à la distillation :

9 gr. d'un liquide incolore entre 110° et 135°.

5 gr. — — — 135° et 155°.

Par une nouvelle rectification, on obtient 5 gr. d'un liquide entre 118° et 122°.

La décomposition de ce sel de baryum peut donner naissance, soit à un carbure C^8H^{14} soit à un polymère.

(1) *Bull. Soc. ch. de Paris*, t. XVI, p. 1104.

Afin de fixer la nature du corps qui s'est formé, j'ai pris sa densité de vapeur au moyen de la méthode de M. Meyer dans la vapeur d'aniline.

Poids de la matière	0gr,070
Volume d'air déplacé.....	14 ^{cc} ,5
Température à laquelle la lecture a été faite..	11°
Hauteur barométrique corrigée.....	743 ^{mm}

ce qui donne :

	Trouvé.	Théorie pour C ⁸ H ¹⁴ .
D.....	4,02	3,80

Ainsi la décomposition pyrogénée du sel de baryum de l'éther sulfurique acide de l'isobutylallylcarbinol fournit le carbure C⁸H¹⁴, mais ce corps ne se forme qu'en très petite quantité.

IV. Action du bisulfate de potassium sur les alcools allylés.

L'action de l'acide sulfurique sur les alcools allylés secondaires ne donnant que de mauvais résultats, j'ai songé à employer le bisulfate de potassium.

On sait que ce corps convient très bien pour la déshydratation de la glycérine, de l'acide tartrique et de l'acide glycérique. On s'en est également servi pour déshydrater deux alcools non saturés : le menthol C¹⁰H²⁰O et le géraniol C¹⁰H¹⁸O. Dans ces deux derniers cas, on a obtenu deux carbures ayant respectivement les formules C¹⁰H¹⁸ et C¹⁰H¹⁶.

Dans toutes mes expériences, j'ai préparé le bisulfate de potassium au moment même de m'en servir, en chauffant dans un creuset de platine 10 gr. de sulfate neutre de potassium et 7 gr. d'acide sulfurique ordinaire.

On coule dans une capsule de platine, et quand le sel est refroidi, on le pulvérise finement.

J'étudierai successivement l'action du bisulfate sur l'isopropylallylcarbinol, l'isobutylallylcarbinol et l'hexylallylcarbinol.

Action du bisulfate sur l'isopropylallylcarbinol.

Préparation du méthyl-5-hexadiène-1-3.

J'ai soumis 75 gr. d'isopropylallylcarbinol à l'action du bisulfate de la manière suivante :

Dans un petit ballon à col très court et surmonté d'un tube recourbé, on introduit de 14 à 15 gr. de bisulfate, puis goutte à goutte de 4 à 5 gr. d'alcool, de façon que le mélange soit bien homogène : celui-ci prend aussitôt une teinte rose. On chauffe au bain d'huile, et dès que la température atteint 100°, il distille un liquide dont les premières gouttes sont incolores et les dernières jaunâtres. On arrête l'opération lorsque la température est d'environ 170°. Chaque préparation donne environ 3 gr d'un liquide qui se sépare en deux couches : la couche inférieure, de beaucoup la moins importante est formée par de l'eau.

Les produits de toutes les opérations sont réunis, séparés de l'eau, lavés au carbonate de sodium et séchés sur le chlorure de calcium. On distille 28 gr. de liquide et on recueille :

15 gr. de produit entre 90° et 110°.

6 gr. — — 110° et 125°.

Ces deux portions sont rectifiées à plusieurs reprises sur le sodium ; chaque fois, le point d'ébullition s'abaisse, et finalement, il se maintient à 91-93°.

Ce corps analysé donne les nombres suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,1737
Acide carbonique.....	0,5530
Eau	0,2011

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ¹² .
C.....	86,95	87,50
H.....	12,83	12,50

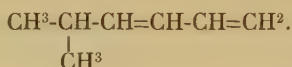
J'ai pris de plus la densité de vapeur de ce corps, d'après la méthode de M V. Meyer, dans la vapeur d'alcool isoamylique.

Poids de la matière.....	0gr,1070
Volume d'air déplacé....	26 ^{cc} ,7
Température à laquelle la lecture a été faite.	21°
Hauteur barométrique corrigée.....	754 ^{mm} ,2

ce qui donne :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ¹² .
D.....	3,44	3,32

On voit donc que le bisulfate de potassium a déterminé la déshydratation de l'isopropylallylcarbinol en donnant l'hydrocarbure C⁷H¹². Nous établirons plus loin que c'est le *méthyl-5-hexadiène-1-3*.



C'est un liquide incolore, bouillant à 91-93° sous la pression ordinaire. Sa densité à 15° est de 0,730.

Action du bisulfate sur l'isobutylallylcarbinol.

Préparation du méthyl-6-heptadiène-1-3.

J'ai opéré de la façon suivante :

140 gr. d'isobutylallylcarbinol sont chauffés par portions de 4 à 5 gr. avec 3 fois leur poids de bisulfate de potassium.

On chauffe au bain d'huile et dès que la température atteint 120°, il distille un liquide à peu près incolore, seulement un peu coloré vers la fin de l'opération que l'on arrête quand la température est d'environ 190°. Le liquide qui a distillé, 2 à 3 gr. par opération, se partage en deux couches : la couche inférieure peu importante est formée par de l'eau. Les produits de toutes les préparations sont réunis, séparés de l'eau, lavés au carbonate de sodium, séchés sur du chlorure de

calcium et distillés avec un tube à boules. 50 gr. de produit brut ont fourni à la distillation :

28 gr. de liquide entre 110° et 130°.

10 gr. — — 130° et 140°.

8 gr. — — 140° et 165°.

On constate par les analyses que toutes ces portions, même la première, renferment encore de l'oxygène : le carbure obtenu est donc mélangé à un peu d'alcool. On n'arrive pas à s'en débarrasser complètement par plusieurs rectifications sur le sodium. Pour tourner cette difficulté, j'ai transformé l'alcool inaltéré en éther isovalérianique ; ce dernier bouillant à 220-222° se séparera plus facilement du carbure.

A cet effet, les 38 gr. de liquide représentant les deux fractions 110-130° et 130-140° sont chauffés avec 30 gr. d'anhydride isovalérianique pendant deux à trois heures au bain d'huile à 120° et au réfrigérant ascendant. Le produit de la réaction est distillé avec un tube à boules, puis on lui fait subir trois rectifications, la dernière en présence du sodium. On recueille 12 gr. de liquide bouillant entre 116° et 118°. On l'analyse et on obtient les résultats suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,1790
Acide carbonique.....	0,5709
Eau.....	0,2105

ou, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ .
C.....	86,98	87,27
H.....	13,07	12,73

J'ai pris de plus la densité de vapeur de ce corps d'après la méthode de M. Meyer, dans la vapeur d'aniline.

Poids de la matière.....	0gr,1243
Volume d'air déplacé.....	27 ^{cc} ,5
Température à laquelle la lecture a été faite.	18°
Hauteur barométrique corrigée.....	757 ^{mm}

ce qui donne :

	Trouvé.	Calculé pour C^8H^{14} .
D.....	3,81	3,80

On voit donc, en définitive, que le bisulfate de potassium a déterminé la déshydratation de l'isobutylallylcarbinol en donnant un carbure C^8H^{14} .

Il se présente sous la forme d'un liquide incolore, bouillant à 116-118° sous la pression ordinaire. Sa densité à 22° est de 0,741. Ce sont les mêmes constantes que celles du carbure obtenu par l'action de la potasse sur l'éther chlorhydrique de l'isobutylallylcarbinol : ces deux carbures sont donc identiques, ils constituent le *méthyl-6-heptadiène-1-3*.

*Action du bisulfate de potassium sur l'hexylallylcarbinol.
Préparation du décadiène-1-3.*

100 gr. d'hexylallylcarbinol sont traités par le bisulfate de potassium. On opère chaque fois avec 4 gr. environ d'alcool et 10 gr. de bisulfate et on chauffe au bain d'huile. Il distille approximativement 2 gr. de liquide pendant que la température du bain s'élève lentement de 150° à 200°.

Les produits de toutes les préparations sont réunis et soumis au traitement déjà décrit. On leur fait ensuite subir quatre rectifications, les deux dernières en présence du sodium. On recueille finalement le liquide qui bout entre 168° et 170° et on l'analyse.

On obtient les résultats suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,1595
Acide carbonique.....	0,5052
Eau	0,1970

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{18}$.
C.....	86,35	86,95
H.....	13,60	13,05

Comme vérification, j'ai pris sa densité de vapeur, par la méthode de M. Meyer, dans la vapeur de toluidine.

Poids de la matière.....	0gr,1114
Volume d'air déplacé.....	20cc,5
Température à laquelle la lecture a été faite.	19°
Hauteur barométrique corrigée.....	743mm,5

	Trouvé,	Calculé pour
		C ¹⁰ H ¹⁸ .
D.....	4,70	4,77

Ainsi le bisulfate de potassium, en déshydratant l'hexylal-lylcarbinol, a produit un carbure C¹⁰H¹⁸, le *décadiène-1-3*.



C'est un liquide incolore, bouillant à 168-170° sous la pression ordinaire. Sa densité à 20° est de 0,750.

Action du brome sur les carbures diéthyléniques.

Formules de constitution.

Par deux méthodes différentes, j'ai transformé plusieurs alcools allylés CⁿH²ⁿO en carbures CⁿH²ⁿ⁻². Pour essayer d'établir la constitution de ces carbures, j'ai préparé les dérivés tétrabromés de deux d'entre eux.

Action du brome sur le carbure C⁶H¹⁰.

J'ai d'abord fait agir le brome sur le carbure C⁶H¹⁰, obtenu par l'action de la potasse sur l'éther chlorhydrique de l'éthyl-allylcarbinol.

Le carbure est dissous dans six fois son poids de chloroforme refroidi à -15°, et il est additionné peu à peu d'une solution également refroidie de brome dans le double de son poids du même dissolvant. La quantité de brome, fixée par le carbure est presque égale à la quantité théorique. On maintient alors le mélange durant plusieurs heures à une température inférieure à zéro. On chasse ensuite le chloro-

forme à l'aide d'un courant d'air sec. Le résidu constitue un liquide épais, faiblement jaunâtre qui se solidifie partiellement. Au bout de quelques jours, on essore les cristaux d'abord à la trompe, puis entre des doubles de papier. Après plusieurs cristallisations dans l'éther absolu, le chloroforme et l'alcool absolu bouillant, les cristaux fondent à 91-92°.

Ils donnent à l'analyse les résultats suivants :

	gr.
Matière employée	0,138
Bromure d'argent.....	0,259

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹⁰ Br ⁴ .
Br.....	79,80	79,60

On a donc bien là le tétrabromure d'un hexadiène.

Quant au liquide séparé des cristaux, je l'ai analysé et j'ai obtenu les résultats suivants :

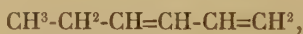
	gr.
Matière employée.....	0,4192
Bromure d'argent.....	0,7804

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹⁰ Br ⁴ .
Br.....	79,20	79,60

Ce liquide possède encore la composition du tétrabromure d'hexadiène.

On voit, en définitive, que l'hydrocarbure C⁶H¹⁰, préparé au moyen de l'éthylallylcarbinol et que nous avons supposé être l'hexadiène-1-3,



fixe facilement quatre atomes de brome en donnant deux isomères stéréochimiques,



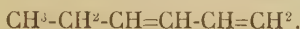
l'un est en prismes rectangulaires, fusibles à 91-92°, l'autre reste liquide, même quand on le refroidit à -20°.

Ce dernier paraît être beaucoup plus abondant que le pre-

mier. Le point de fusion (91-92°) de ce tétrabromure montre que le carbure diéthylénique qui lui donne naissance est différent des carbures C^8H^{10} étudiés par M. Griner ⁽¹⁾. Il permet en outre d'établir avec quelque certitude la formule de constitution du nouvel hydrocarbure. En effet, l'éther chlorhydrique de l'éthylallylcarbinol qui en a été le point de départ a certainement la formule de constitution



et par soustraction d'une molécule d'acide chlorhydrique, on ne peut arriver, toute isomérisation écartée, qu'à l'un ou l'autre des deux hydrocarbures suivants :



Or le premier est l'allylpropényle dont les deux modifications bouillent respectivement à 64-66° et à 66-72° et qui fournissent l'une et l'autre un tétrabromure fusible à 63-64°. Le carbure dérivé de l'éthylallylcarbinol, bouillant à 72-74° et donnant un tétrabromure fusible à 91-92° doit donc avoir la seconde de ces formules.

Action du brome sur le carbure C^8H^{14} .

J'ai ensuite fait agir le brome sur le carbure C^8H^{14} , obtenu par l'action de la potasse sur l'éther chlorhydrique de l'isobutylallylcarbinol.

Le carbure, dissous dans six fois son poids de chloroforme, est refroidi à -16° au moyen d'un mélange de glace et de sel.

Par un entonnoir à robinet, on ajoute peu à peu et en agitant constamment la quantité exactement calculée de brome dissous dans trois fois son poids de chloroforme. Le produit de la réaction est abandonné pendant plusieurs heures dans le mélange réfrigérant, après quoi il est débarrassé de chloro-

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXVI, p. 332 et suivantes.

forme par un courant d'air sec. Il reste un liquide très légèrement jaunâtre qui donne à l'analyse les résultats suivants :

	gr.
Matière employée.....	0,2920
Bromure d'argent.....	0,5100

ou en centièmes :

	Trouvé,	Calculé pour
		C ⁸ H ¹⁴ Br ⁴ .
Br	74,31	74,41

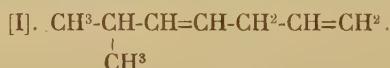
Ce tétrabromure constitue un liquide épais, non solidifié à —15° et qui s'altère peu à peu.

Le carbure qui l'a produit est un carbure diéthylénique dont la formule de constitution peut être déduite des considérations suivantes :

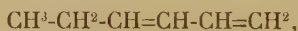
L'éther chlorhydrique qui a servi à la préparation de cet hydrocarbure a certainement la formule



et, par soustraction d'une molécule d'acide chlorhydrique, on ne peut arriver qu'à l'un ou l'autre des hydrocarbures suivants :



Or, étant donné d'une part, que tous les alcools allylés secondaires étudiés dans ce mémoire ont des propriétés semblables, et que d'autre part, on a obtenu l'hexadiène-1-3,



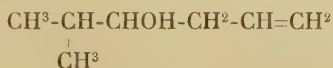
par l'action de la potasse sur l'éther chlorhydrique de l'éthylallylcarbinol, il semble légitime d'admettre que l'éther chlorhydrique de l'isobutylallylcarbinol, soumis au même réactif, doit engendrer un hydrocarbure ayant la même constitution que l'hexadiène-1-3, c'est-à-dire possédant la formule [II].

C'est la formule du *méthyl-6-heptadiène-1-3*.

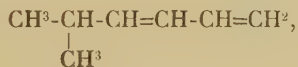
Nous avons encore montré que la réaction du bisulfate de potassium sur l'isobutylallylcarbinol engendrait un carbure identique à celui obtenu par l'action de la potasse sur l'éther chlorhydrique de cet alcool ; en d'autres termes, elle donne le *méthyl-6-heptadiène-1-3*.

Par analogie, nous devons admettre que la réaction du bisulfate sur les alcools homologues de l'isobutylallylcarbinol produit des carbures de même constitution que le méthyl-6-heptadiène-1-3.

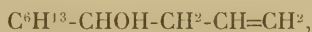
C'est-à-dire que la déshydratation de l'isopropylallylcarbinol



donne naissance au méthyl-5-hexadiène-1-3,



et que la déshydratation de l'hexylallylcarbinol,



conduit au décadiène-1-3,



CONCLUSIONS

I. Dans le cours de ce travail, j'ai préparé les alcools allylés secondaires suivants :

L'éthylallylcarbinol et ses éthers acétique, propionique, isovalérianique et benzoïque ;

L'isopropylallylcarbinol et ses éthers acétique, propionique et isovalérianique ;

L'isobutylallylcarbinol et ses éthers acétique, propionique, isovalérianique et benzoïque ;

L'hexylallylcarbinol et son éther acétique ;

Le phénylallylcarbinol et son éther acétique.

J'ai obtenu ces divers éthers composés par l'action des alcools sur les chlorures acides ou les anhydrides d'acides.

On pouvait craindre qu'avec les chlorures, l'acide chlorhydrique mis en liberté se fixât sur le groupement allyle. Il n'en est rien. Et même, ces chlorures d'acides conviennent mieux que les anhydrides, car en raison du plus grand écart des points d'ébullition, le fractionnement se fait beaucoup mieux.

II. J'ai préparé les éthers chlorhydriques de l'éthylallylcarbinol, de l'isopropylallylcarbinol et de l'isobutylallylcarbinol par l'action du perchlorure de phosphore sur ces trois alcools refroidis au-dessous de zéro. Ils bouillent avec une légère décomposition de 10° à 12° au-dessous des alcools correspondants.

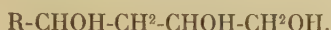
III. J'ai constaté que l'isopropylallylcarbinol et l'isobutylallylcarbinol, traités par l'acide sulfurique ordinaire, au-dessous de zéro, se transforment en éthers sulfuriques acides.

Les sels de baryum de ces derniers sont très avides d'eau et se détruisent par une faible élévation de température.

IV. Les alcools allylés secondaires que j'ai préparés ren-
trant dans la formule générale



je les ai, au moyen du permanganate de potassium au 1/100
transformés en glycérines répondant à la formule générale



J'ai démontré la triple fonction alcoolique de ces corps en
faisant leurs éthers triacétiques. Ceux-ci sont des liquides
plus mobiles que les glycérines et beaucoup plus stables
qu'elles, car ils peuvent être distillés sous la pression ordinaire.

Leurs points d'ébullition sous la pression de 20^{mm} sont infé-
rieurs de 20° environ à ceux des glycérines sous la même
pression.

V. Par addition d'acide hypochloreux sur l'éthylallylcarbi-
nol, j'ai obtenu un éther monochlorhydrique de l'hexanetriol
1-2-4, et, par fixation du même réactif sur l'éther acétique
de ce premier alcool allylé, j'ai préparé une acétochlorhy-
drine de la glycérine.

La décomposition pyrogénée de cette acétochlorhydrine
fournit l'éther acétique d'un oxyde de l'éthylallylcarbinol.

VI. Les alcools allylés secondaires



doivent par l'action des agents de déshydratation, engendrer
des carbures diéthyléniques répondant à la formule



J'ai essayé successivement l'action de l'acide sulfurique et
celle du bisulfate de potassium. L'acide sulfurique à chaud ne
m'a donné aucun produit défini ; à la température ordinaire,
il agit surtout comme agent d'éthérification.

Le bisulfate de potassium m'a fourni des résultats plus nets,
et j'ai pu par son action sur l'isopropylallylcarbinol, l'isobu-

tylallylcarbinol et l'hexylallylcarbinol, obtenir les trois carbures diéthyléniques correspondants :

Le méthyl-5-hexadiène-1-3,

Le méthyl-6-heptadiène-1-3,

Et le décadiène-1-3.

Toutefois, les rendements sont bien peu satisfaisants.

VII. J'ai préparé encore le méthyl-6-heptadiène-1-3 par l'action de la potasse sur l'éther chlorhydrique de l'isobutylallylcarbinol.

En faisant agir ce même réactif sur l'éther chlorhydrique de l'éthylallylcarbinol, j'ai obtenu un quatrième hydrocarbure :

L'hexadiène-1-3.

J'ai montré par la préparation des tétrabromures de deux de ces carbures que ceux-ci possèdent deux doubles liaisons.

Mais j'ajouterai que, quel que soit le procédé employé pour préparer ces hydrocarbures, leur rendement est si faible que je n'ai pu en pousser l'étude aussi loin que je l'aurais désiré.

VIII. Enfin, j'ai obtenu un hydrocarbure nouveau, très bien cristallisé, en faisant réagir l'anhydride phosphorique sur le phénylallylcarbinol.

PREMIÈRE NOTE

INDICES DE RÉFRACTION DES ALCOOLS ALLYLÉS SECONDAIRES

J'ai mesuré, à l'aide du réfractomètre de M. Féry, les indices de réfraction pour la raie D des quatre alcools allylés et de leurs éthers acétiques. Ils ont été pris à la température de 15°.

Je les réunis dans le tableau ci-dessous :

	Indices de réfraction des alcools	Indices de réfraction des éthers acétiques
Ethylallylcarbinol $C^6H^{12}O...$	1,432	1,420
Isopropylallylcarbinol $C^7H^{14}O$	1,435	1,423
Isobutylallylcarbinol $C^8H^{16}O$	1,438	1,426
Hexylallylcarbinol $C^{10}H^{20}O...$	1,444	1,432

Dans cette série d'alcools, comme dans celle de leurs éthers acétiques, l'indice de réfraction croît de 0,003 pour chaque terme. En second lieu, l'indice de réfraction d'un éther acétique est exactement inférieur de 0,012 à celui de l'alcool dont il dérive.

Dans le tableau suivant, je donne les réfractions moléculaires des quatre alcools précédents et du phénylallylcarbinol. Elles ont été calculées, d'une part au moyen de la formule de Lorenz :

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$$

l'indice n et la densité d , étant pris l'un et l'autre à la même température, soit 15°; d'autre part au moyen des réfractions

atomiques des éléments. Je me suis servi des nombres donnés par M. Brühl (dans *Chimie générale* d'Ostwald).

	Réfractions moléculaires calculées par la formule de Lorenz	Réfractions moléculaires calculées par les réfractions atomiques
Ethylallylcarbinol.....	30,73	30,72
Isopropylallylcarbinol...	35,16	35,28
Isobutylallylcarbinol....	39,78	39,84
Hexylallylcarbinol	48,93	48,96
Phénylallylcarbinol	45,78	45,98

SECONDE NOTE

DÉTERMINATION DE QUELQUES CONSTANTES PHYSIQUES DE L'ÉTHYLALLYLCARBINOL

PURIFICATION DE L'ÉTHYLALLYLCARBINOL

L'éthylallylcarbinol, préparé comme il a été dit dans le mémoire précédent, a ensuite été rectifié à plusieurs reprises à l'aide d'un tube Le Bel. Finalement, on a recueilli entre 131° et 132°, 200 grammes de liquide qui ont servi aux déterminations.

MESURE DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE

La chaleur spécifique a été déterminée par la méthode des mélanges au moyen de l'appareil de M. Berthelot.

Les expériences ont été faites durant l'hiver dans une salle non chauffée et où la température variait fort peu.

Données communes à toutes les expériences.

Le calorimètre en laiton pèse 142 gr. 700; sa capacité calorifique est 13,556. Le thermomètre est divisé en vingt-cinquièmes de degré depuis -2° jusqu'à $+26^{\circ}$, et il permet facilement d'évaluer le $\frac{1}{50}$ de degré. — 10 divisions sur 143 sont immergées.

Le mercure pèse..	16,59.	gr.	Sa capacité calorifique est.....	0,547
Le réservoir pèse..	1,38.	—	— — — — —	0,274
La tige pèse.....	28,29.		La cap. calorif. des 10 divis. imm. est	0,392
La capacité calorifique de la portion immergée du thermom ^{re} est				1,213

Le calorimètre contient 500 grammes d'eau.

La capacité calorifique totale du calorimètre est égale à :

$$13,556 + 1,213 + 500$$

ou :

$$514,769$$

La bouteille de platine mesurait environ 55^{cc}, et on y introduisait des quantités de liquide telles que l'élévation de température du calorimètre fut presque toujours inférieure à 4 degrés.

Son poids est égal à 32 gr. 816; sa capacité calorifique est égale à 1,063. Dans les dix premières expériences, on fixe dans la bouteille un thermomètre divisé en cinquièmes de degré depuis —10° jusqu'à 103°,6. — 3 divisions sur 113 sont immergées.

Le mercure pèse..	4,92.	gr.	Sa capacité calorifique est.....	0,162
Le réservoir pèse..	0,83.	— — — —		0,165
La tige pèse.....	33,73.	La capac. calorif. des 3 divis. imm. est	<u>0,178</u>	
La capacité calorifique de la portion immergée du thermom ^{re} est				0,505

Si l'on désigne par p le poids de l'éthylallylcarbinol contenu dans la bouteille et par c sa chaleur spécifique, la capacité calorifique totale de la bouteille est égale à :

$$1,063 + 0,505 + Pc$$

ou :

$$1,568 + Pc$$

Désignons par θ_0 et θ les températures initiale et finale du calorimètre, et par T la température à laquelle le liquide est porté.

L'équation applicable aux dix premières expériences est la suivante :

$$514,769(\theta - \theta_0) = (1,568 + Pc)(T - \theta)$$

ou :

$$c = \frac{1}{P} \left[\frac{514,769(\theta - \theta_0)}{T - \theta} - 1,568 \right]$$

Le refroidissement $\Sigma \Delta t$ a été calculé par la formule de Regnault-Pfaundler. Si l'on représente par θ_n la température

à partir de laquelle le refroidissement du calorimètre devient régulier, on a :

$$\theta = \theta_n + \Sigma \Delta t.$$

Voici quelques nombres relatifs aux dix premières expériences :

N° de l'expérience	p	θ_0	θ_n	$\Sigma \Delta t$	θ	T	c
1	^{gr.} 41,130	5°79	7°83	0°04	7°87	45°90	0,646
2	41,111	5,90	7,95	0,03	7,98	46	0,646
3	36,632	9,08	11,23	0,03	11,26	55	0,657
4	36,578	10,48	12,79	0,03	12,82	60	0,655
5	39,673	6,62	10,07	0,07	10,14	74,80	0,666
6	39,612	6,58	10,05	0,08	10,13	75,40	0,667
7	35,474	5,53	9,50	0,08	9,58	90,80	0,679
8	35,293	6,36	10,28	0,07	10,35	91	0,677
9	35,223	4,50	9,10	0,07	9,17	102,40	0,687
10	35,120	5,72	10,28	0,07	10,35	103,40	0,685

Dans les 11^e et 12^e expériences, le thermomètre fixé dans la bouteille de platine est gradué en demi-degrés jusqu'à 200°. Le réservoir seul plonge dans le liquide.

^{gr.}
Le mercure pèse.. 12,06. Sa capacité calorifique est.... 0,397
Le réservoir pèse.. 1,06. — — — — — 0,211

La capacité calorifique de la portion immergée du thermom^{re} est 0,608

Par suite, la capacité calorifique totale de la bouteille est :

$$1,063 + 0,608 + Pc$$

ou :

$$1,671 + Pc$$

L'équation applicable à ces deux expériences est la suivante :

$$514,769[\theta - \theta_0] = [1,671 + Pc][T - \theta]$$

ou :

$$c = \frac{1}{P} \left[\frac{514,769[\theta - \theta_0]}{T - \theta} - 1,671 \right]$$

Voici les nombres qui s'y rapportent :

N° de l'expérience	p	θ_0	θ_n	$\Sigma \Delta t$	θ	T	c
11	34,90 ^{gr.}	4°,10	9°,38	0°,08	9°,46	115°	0,701
12	34,720	5°,32	10°,56	0°,08	10°,64	116°	0,700

Les résultats fournis par les douze expériences précédentes sont réunis dans le tableau ci-dessous :

Numéro de l'expérience	Limites de température	Valeurs trouvées pour c	Valeurs moyennes de la chaleur spécifique pour 1 gramme
1	8° à 46°	0,646	0,646 entre 10° et 45°
2	8 à 46	0,646	
3	11 à 55	0,657	0,656 entre 10 et 60
4	12 à 60	0,655	
5	10 à 75	0 666	0,666 entre 10 et 75
6	10 à 75	0,667	
7	9 à 91	0,679	0 678 entre 10 et 90
8	10 à 91	0,677	
9	9 à 102	0,687	0,686 entre 10 et 105
10	10 a 103	0,685	
11	9 à 115	0,701	0,700 entre 10 et 120
12	10 à 116	0,700	

J'ai essayé de résumer ces résultats dans une équation qui puisse les représenter d'une manière satisfaisante.

Posons :

$$c = a + bt$$

Au moyen de deux des expériences on trouve pour a et pour b les valeurs :

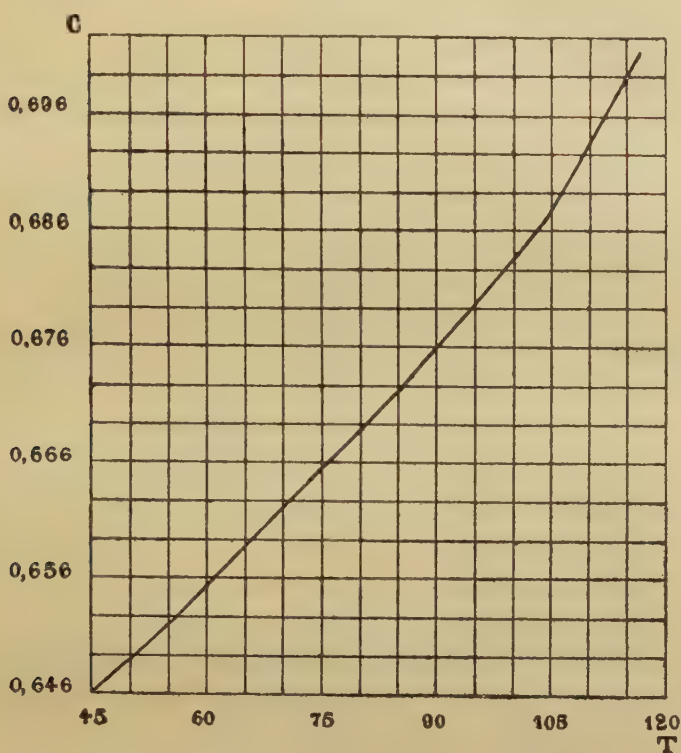
$$a = 0,6163$$

$$b = 0,000666$$

Cette formule est applicable jusqu'à 105°.

La représentation graphique des résultats est donnée ci-

dessous. Les températures ont été portées en abscisses, et les chaleurs spécifiques en ordonnées :



MESURE DE LA CHALEUR DE VAPORISATION

J'ai mesuré la chaleur de vaporisation au moyen de l'appareil de M. Berthelot.

J'ai exécuté plusieurs expériences qui m'ont donné des résultats concordants.

Dans les deux premières, j'ai employé un appareil composé des parties suivantes :

Un calorimètre en verre pesant	104,870, ^{gr.} sa capacité calorif. est	20,869
Un condenseur — —	59,229, — — —	11,786
Un agitateur en cuivre —	12,800, — — —	1,216
La capacité calorifique est		33,871

Le thermomètre est divisé en vingt-cinquièmes de degré ;
30 divisions sur 143 sont immergées.

Le mercure pèse..	16,59.	gr.	Sa capacité calorifique est...	0,547
Le réservoir pèse..	1,38.	—	—	0,274
La tige pèse.....	28,29.		La capac. calorif. des 30 divis. imm. est	1,181
La capacité calorifique de la portion immergée du thermom ^{re} est				2,002

Désignons par π le poids de l'eau contenue dans le calorimètre (il est de 970 gr. dans une expérience, de 950 gr. dans l'autre), par θ_0 sa température initiale, θ sa température finale. La chaleur gagnée par le calorimètre sera égale à :

$$[33,871 + 2,002 + \pi][\theta - \theta_0]$$

ou :

$$[35,873 + \pi][\theta - \theta_0]$$

Détermination de la température finale θ .

On ne peut pas calculer la température finale θ au moyen de la formule de Regnault-Pfaundler qui n'est point ici directement applicable, car les causes d'échauffement varient d'un instant à l'autre de l'expérience.

J'ai évalué séparément l'échauffement produit par la lampe, celui qui est dû à la conductibilité de la fiole et enfin la perte par rayonnement, en me plaçant toujours dans des conditions identiques à celles de l'expérience.

J'ai trouvé que la lampe déterminait un accroissement régulier de la température, soit 1/100 de degré par minute ; que la fiole produisait par conductibilité un accroissement également régulier de la température, mais plus petit, soit 1/200 de degré par minute.

Enfin j'ai évalué l'effet du refroidissement par plusieurs essais dans lesquels les deux autres causes perturbatrices étaient supprimées. Pour un accroissement de température d'environ 2°, on avait pour le refroidissement :

$$\Sigma \Delta t = 0^{\circ},04$$

Dans deux autres expériences, où les variations de tempé-

rature du calorimètre s'élevaient respectivement à 2°,36 et 2°,50, on a trouvé :

$$\Sigma \Delta t = 0°,05$$

Première expérience.

Le calorimètre contient un poids d'eau (π) égal à 970 gr., et la fiole 35 gr. environ de liquide.

Température initiale.....	$\theta_0 = 4°,74$
Température finale lue.....	$\theta_n = 6°,84$
Température finale corrigée.....	$\theta = 6°,87$
Poids de la vapeur condensée.....	$P = 11g,17$

Au moment de l'expérience, la hauteur barométrique corrigée était égale à 749^{mm},7; la température T d'ébullition du liquide sous cette pression est de 131°,93.

Le tableau (page 78) montre que la chaleur spécifique moyenne du liquide entre 10° et 120° a pour valeur :

$$c = 0,700$$

Faute d'une détermination de cette chaleur spécifique jusqu'à 131°,9, j'ai prolongé la courbe représentant cette constante et j'ai évalué ainsi la chaleur spécifique moyenne du liquide entre 10° et 131°. J'ai trouvé :

$$c = 0,708$$

La chaleur gagnée par le calorimètre a été calculée page 80. Elle est égale à :

$$[35,873 + \pi] [\theta - \theta_0]$$

c'est-à-dire à :

$$[35,873 + 970] [6,87 - 4,74]$$

ou à :

$$1005,873 \times 2,13$$

Désignons par λ la chaleur de vaporisation. La chaleur cédée par la vapeur lors de sa condensation et par le liquide pour se refroidir de T à θ_n est égale à :

$$11,17 \lambda + 11,17 \times 0,708 [131,93 - 6,84]$$

Egalons ces deux quantités de chaleur :

$$1005,873 \times 2,13 = 11,17 \lambda + 11,17 \times 0,708 \times 125,09$$

d'où :

$$\lambda = 103^{\circ},2$$

Voici maintenant quelques nombres relatifs à la 2^e et à la 3^e expériences :

N° de l'expérience	p	θ_o	θ_n	θ	T	λ
2	gr. 13,38	4°,82	7°,36	7°,40	131°,20	102°,4
3	12,35	7°,63	9°,64	9°,67	131°,60	102°,7

Chaleur de vaporisation λ .

La première expérience a donné.....	$\lambda = 103^{\circ},2$
La deuxième — — — — —	102,4
La troisième — — — — —	102,7

La moyenne de ces trois déterminations donne :

$$\lambda = 102^{\circ},76$$

Vérification de la loi de Trouton.

J'ai cherché si ce nombre trouvé pour λ vérifiait la loi de Trouton, d'après laquelle le produit du poids moléculaire M d'un liquide par sa chaleur de vaporisation, divisé par sa température d'ébullition prise à partir du zéro absolu avait une valeur constante :

$$\frac{M\lambda}{273 + T} = c^{te}$$

L'éthylalylcarbinol répondant à la formule $C^6H^{12}O$, son poids moléculaire M est égal à 100 :

$$\lambda = 102,76$$

$$T = 131^{\circ},5 \text{ (sous la pression de 740mm).}$$

La formule précédente donne :

$$\frac{100 \times 102,76}{273 + 131,5} = 25,40$$

M. Louguinine a fait connaître (*Ann. de Chim. et de Phys.*, mars 1898) les chaleurs de vaporisation de neuf alcools acycliques, et il a trouvé pour la constante de Trouton une valeur comprise entre 26,50 et 24,88.

Toutefois ce savant n'a expérimenté que sur un seul alcool non saturé, l'alcool allylique pour lequel il a trouvé :

$$\frac{M\lambda}{273+T} = 25,63$$

L'éthylallylcarbinol constitue un second alcool non saturé pour lequel la chaleur de vaporisation est déterminée et celle-ci donne pour la constante de Trouton la même valeur.

DÉTERMINATION DES POINTS D'ÉBULLITION POUR QUELQUES PRESSIONS VOISINES DE LA PRESSION NORMALE

La méthode la plus simple pour effectuer cette détermination consistait à profiter des variations de la pression atmosphérique et à produire l'ébullition du corps sous des pressions éloignées de quelques millimètres les unes des autres.

J'ai employé l'appareil de M. Berthelot.

Il se composait d'un ballon d'environ 150^{cc} à long col : un manchon en verre, soudé à la base de ce dernier l'enveloppait et le dépassait vers le haut. La vapeur après avoir circulé dans le manchon s'en échappait par une tubulure inférieure.

Le thermomètre était divisé en cinquièmes de degré depuis 90° jusqu'à 166°, et on pouvait très facilement évaluer le dixième de degré ⁽¹⁾ : la partie graduée était entièrement plongée dans la vapeur.

J'ai opéré chaque fois avec une quantité de liquide variant de 70 à 90 grammes.

(1) Les centièmes qui figurent dans les résultats proviennent de moyennes.

PRESSIONS	TEMPÉRATURES	VALEURS DE $\frac{\Delta p}{\Delta t}$
mm	—	mm
726,9	130°93	22,1
730	131,07	22,8
735,7	131,32	22,5
741,1	131,56	22,7
745,2	131,74	23,6
749,7	131,93	

Ce tableau nous donne la valeur moyenne de $\frac{\Delta p}{\Delta t}$, soit :

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = 22^{mm},8$$

Pour :

$$\Delta t = 1^{\circ}$$

on a :

$$\Delta p = 22^{mm},8$$

Par conséquent, la variation de pression exprimée en kilogrammes sur un mètre carré est égale à

$$10333 \times \frac{22,8}{760} = 309^{kg},99$$

La méthode de M. Pérot aurait donné $\frac{dp}{dt}$ avec plus d'exactitude, mais elle ne paraît point applicable à l'éthylallylcarbinol, ce corps s'altérant très légèrement sous l'influence de la chaleur, et son point d'ébullition s'élevant peu à peu de lui-même.

VOLUME SPÉCIFIQUE DE LA VAPEUR SATURÉE.

Les nombres que nous avons trouvés pour la chaleur de vaporisation et pour la variation de tension de la vapeur permettent de calculer le volume spécifique u' de la vapeur saturée.

En effet, on connaît la formule de Clapeyron :

$$\lambda = \frac{T}{J} \frac{dp}{dt} (u' - u)$$

Si on néglige u , on en tire :

$$u' = \frac{\lambda J}{T \frac{dp}{dt}}$$

Or :

$$\lambda = 102,76$$

$$T = 404,5$$

$$\frac{dp}{dt} = 309^{kg,99}$$

$$J = 427 \text{ kilogrammètres.}$$

$$u' = \frac{102,76 \times 427}{404,5 \times 309,99}$$

$$u' = 0,349$$

Telle est la valeur exacte du volume spécifique de la vapeur saturée.

Je me suis demandé quelle valeur on obtiendrait pour ce même volume, si on admettait que cette vapeur saturée suit les lois d'Avogadro et de Mariotte.

Le volume de la molécule d'une vapeur à 0° et sous la pression 760^{mm} étant de 22,29, le volume v qu'elle occupera à 131°,5 et sous la pression 740^{mm} sera :

$$v = 22,29 (1 + 131,5 \alpha) \frac{760}{740}$$

$$v = 33,927.$$

Si nous exprimons ce volume en mètres cubes, le poids moléculaire le sera en kilogrammes.

Dès lors :

1 molécule ou 100 kilogrammes de vapeur	
d'éthylallylcarbinol occupant.....	33 ^{mc} ,927
1 kilogramme de cette vapeur occupera...	0 ^{mc} ,339

Ainsi, 0^{mc},339 représente le volume spécifique de la vapeur saturée dans l'hypothèse que cette vapeur obéit aux lois d'Avogadro et de Mariotte.

C'est donc un nombre assez peu différent de celui qui a été calculé au moyen de la formule de Clapeyron.

DENSITÉ DE LA VAPEUR NON SATURÉE

J'ai cherché comment variait la densité de la vapeur non saturée à des températures de plus en plus éloignées du point d'ébullition sous la pression normale.

J'ai employé la méthode de Dumas, et j'ai opéré aux températures de 150°, 185°, 203° et 240°.

Les déterminations ont été effectuées sous des pressions barométriques variant entre 730^{mm} et 748^{mm}.

Les résultats que j'ai trouvés sont réunis dans le tableau ci-dessous :

Température	Densité
150°	3,75
185°	3,67
203°	3,61
240°	3,48

L'hypothèse d'Avogadro permet de calculer la densité de vapeur théorique.

Elle nous donne en effet, en désignant par M le poids moléculaire du corps :

$$M = \frac{2 \times D}{0,06947} = 28,78 \times D$$

Le poids moléculaire étant 100, on a :

$$D = \frac{100}{28,78} = 3,47.$$

Ainsi, la densité de vapeur de l'éthylallylcarbinol décroît régulièrement depuis son point d'ébullition (132°) jusque vers 240°, température à laquelle elle devient sensiblement égale à la densité théorique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 14 mars 1898.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. DARBOUX.

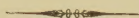
VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Paris, le 14 mars 1898.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

GRÉARD.

SECONDE THÈSE



PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

APPLICATION DU PRINCIPE DE CARNOT
ET DU PRINCIPE DE L'ÉQUIVALENCE A LA VAPORISATION

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 14 mars 1898.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
G. DARBOUX.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Paris, le 14 mars 1898.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
GRÉARD.

